Praktisches Handbuch des Zeugdrucks

Herausgegeben von

Dr. Eduard Lauber

s. Z. Colorist bei Albert Reiss in Liesing bei Wien, technischer Direktor der Actien-Kattundruckerei „Zawiercie“ Russisch-Polen, II. Colorist der Prag-Smichower Kattun-Manufactur, Director bei Gaetano Ainis in Messina, II. Colorist bei Schlaepfer, Wenner & Cie in Salerno, Chemiker der Kgl. Württembergischen Centralstelle für Gewerbe und Handel und Docent der Chemie an der städtischen Gewerbeschule in Stuttgart, technischer Leiter der Druckerei Torre Pellice (Piemont), techn. Leiter der Druckerei von Krusche & Ender, Pabianice (Russ.-Polen)

Zweiter Band

Zweite, neubearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit Abbildungen und Zeugproben.



Leipzig.

Im Selbstverlage des Herausgebers.

Commissions-Verlag der Buchhandlung Gustav Fock G. m. b. H.

1902.

1866

Vorrede zum II. Bande.

Es sei mir vor allem an dieser Stelle gestattet, folgenden Firmen meinen besten Dank zu sagen, welche mich bei der Herausgabe des Werkes schon beim I. Bande sei es durch Muster selbst, sei es durch den Druck solcher nach meinen Vorschriften so reichlich unterstützt haben. Vor Allem den Herren Schlaepfer, Wenner & Co in Fratte di Salerno, bei welchen ich vor 30 Jahren die Coloristen-Carrière begonnen habe und welche meiner trotz dieser langen Zeit noch in so überaus liebenswürdiger Weise gedenken, dass sie mich mit nahezu 40 Mustern ihrer Fabrikation bedachten und die Güte hatten, mir ihre weitere so werthvolle Unterstützung bei der Herausgabe des Werkes zuzusagen; den Herren Scheube & Brehme, (speciell deren Socius und technischen Leiter Herrn C. Praetorius) in Zeitz, welche mir einen grossen Theil der in Band I befindlichen Muster nach meinen Vorschriften zu drucken die Güte hatten, wie auch Herrn Georg Wolff, Chef der Berl. Bleiche, Färberei und Druckerei „Oberspree" in Nieder-Schöneweide bei Berlin, welcher mir sowohl die Muster mit den mir von Herrn Charles Freund-Deschamps, Chef der Ultramarinfabriken in Vieux Jeand'heurs und Renesson (Meuse) gütigst zur Verfügung gestellten Ultramarine, als auch die mit den mir von der Firma L. Auerbach & Co., H. Stoebers Nachf. in Fürth, überlassenen Broncen auf in seinem Etablissement gefärbten Stoffen herstellen liess.

Die Herren Scheube & Brehme, sowie Herr Georg Wolff hatten ausserdem die Güte, mir die Herstellung von Mustern auf der von Caberti und mir erfundenen Antimon-Naphtol-Präparation zuzusagen.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unterlassen, meine Herren Collegen vor der Patentirung derartiger leicht nachzumachender Erfindungen dringend zu warnen, denn kaum war unsere Patentanmeldung ausgehängt und der Werth der Erfindung durch die Fachpresse hervorgehoben, so beeilte man sich aller Orten, das in der Aushängeschrift so genau beschriebene Verfahren nachzumachen und Caberti und ich wurden trotzdem die Elberfelder Farbenfabriken, die unser Patent erworben hatten und behufs Ausnützung desselben grosse Opfer gebracht haben,

1*

um den Lohn für unsere mühevolle Arbeit gebracht; ich selbst habe dies persönlich in Russland erlebt, aus einer südlichen Fabrikstadt aber wurde mir erst vor wenigen Wochen geschrieben: „In den 3 grossten hiessigen Druckereien kennt man das Lauber-Caberti'sche Verfahren schon länger, es ist durch Indiscretion hierher gekommen etc."

Weiter haben mich bedeutende Farbenfabriken des In- und Auslandes durch Ueberlassung zahlreicher aus der Praxis stammender mit den wichtigsten Farbstoffen ihrer Fabrikation hergestellter Muster unterstützt und werde ich nicht verfehlen, dies in den einzelnen Fällen anzuführen. Jetzt schon aber bringe ich Herrn Director Dr. Elbers in Hagen fur die auf Veranlassung der Bad. Anilin- und Sodafabrik auf künstlichen Indigo gedruckte prächtige Collection und meinem Herrn Collegen Henri Schmid, Chemiker der Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse fur seine theoretischen und praktischen Winke meine vollste Anerkennung dar, wie auch den Firmen Haubold in Chemnitz, Gebauer in Berlin u. a. fur Ueberlassung ihrer Clichés.

Möge auch die Fortsetzung dieselbe nachsichtige und liebenswürdige Aufnahme finden, wie der Band I.

Leipzig, März 1902.

Dr. Eduard Lauber.

Einleitung.

Im I. Bande ist die Befestigung der Farben mit Hülfe von Albumin besprochen worden, dieses fixirt die Körperfarben bekanntlich durch Uebergang in seine unlösliche Modification infolge Einwirkung von Wasserdampf, ferner die Befestigung unorganischer gefärbter Verbindungen, welche dadurch stattfindet, dass die gefärbte Verbindung nicht schon vorher vorhanden war, wie dies bei den Albuminfarben der Fall ist, sondern erst durch doppelte Zersetzung auf der Faser selbst gebildet wird. Weiter diejenige, welche durch Verflüchtigung der Säure des auf die Faser gebrachten Metallsalzes und gleichzeitige oder daraufolgende Oxydation vor sich geht.

In beiden letzteren Fällen werden die Farbstoffe auf der Faser fixirt, indem man sie in Losung auf die Faser bringt und auf ihr selbst in unloslichen Zustand versetzt.

Bei organischen Farbstoffen wird öfters der an sich farblose Körper, das Chromogen, durch geeignete Behandlung, wie z. B. Oxydation, in die gefärbte Verbindung übergeführt. Die Oxydation erfolgt nicht nur durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft allein, sei es ohne Anwendung von Sauerstoff-Uebertragern, wie beim Indig-Weiss, oder unter Anwendung letzterer, wie verschiedener Metallsalze, wie Kupfer, Cer, Vanadium u. a., sondern auch durch Behandlung der Gewebe mit Kaliumbichromat, Kupfersulfat nach vorhergegangener Imprägnirung mit dem Chromogen, wie z. B. bei dem Catechu.

Es tritt ferner der Fall ein, dass die Imprägnirung und die darauffolgenden Operationen noch nicht die Farbe selbst, sondern nur einen Zwischenkörper, die Beize (Mordant) auf der Faser befestigen, welche erst mit einem zweiten ihr dargebotenen Korper die Farbe bei der Operation des Ausfärbens entwickelt, so färbt z. B. Alizarin an sich keine Faser; fixirt man aber auf dieser Metalloxyde, wie die von Aluminium, Eisen, Chrom u. a. und behandelt die so imprägnirte Baumwolle auf geeignete Weise, so bildet sich je nach der Concentration des angewendeten Metalloxyds bei Anwendung von Thonerde ein rosa gefärbter oder rother, bei Anwendung von Eisen ein violetter bis schwarzer, bei Mischung beider Oxyde ein brauner Farblack.

Eine für den Zeugdruck sehr wichtige Modifikation der Färberei ist die Anwendung des Dämpfens zur Befestigung der Farben; es wird diese Operation, wie in Band I ausgeführt wurde, schon beim Albumindruck angewendet, wo die Farben einfach durch Coagulirung des Albumins fixirt werden, aber wir haben auch gesehen, dass infolge Einwirkung von Wasserdampf auf zwei oder mehrere gleichzeitig in Lösung auf die Faser gebrachte Körper eine Umsetzung eintreten kann, wobei auf der Faser selbst eine gefärbte Verbindung im unloslichen und daher

widerstandsfähigem Zustande entsteht, ja dass man sogar einen unlöslichen gefärbten Körper mit einem löslichen gemengt auf die Faser bringen kann, dessen Basis eine grössere Verwandtschaft zur Säure des unlöslichen Körpers hat und dass in Folge Einwirkung des Wasserdampfes dann eine Umsetzung stattfindet, wie wir dies S. 183 Band I bei Henri Schmid's Chromgelb und Chromorange gesehen haben.

Auf ähnliche Weise werden aber auch Anilin- und ähnliche Farben auf dem Gewebe befestigt, die Anilinfarben dadurch, dass man sie in Mischung mit Gerbsäure (Tannin) aufdruckt und die Waare nach dem Dämpfen durch ein Antimonbad zieht; die Verbindung des Antimonoxyds mit der Gerbsäure schliesst den Anilinfarbstoff so fest ein, dass der entstandene Farblack genügend waschecht wird, sie wirkt quasi wie die Coagulirung des Albumins im Dämpfen.

Ebenso werden eine grosse Menge der durch Vereinigung eines Oxydes mit einem Chromogen auf dem Wege des Dämpfens hervorgebracht, wobei freilich das Chromogen in möglichst reinem und concentrirtem Zustande vorhanden und bei der Temperatur und durch die Feuchtigkeit des Dämpfens löslich werden muss. Statt z. B. Cattun mit Thonerde oder Eisen zu imprägniren und dann im Alizarinbade auszufärben, wird das Verfahren viel einfacher, wenn man zugleich mit dem Mordant die hinreichende Menge von künstlichem Alizarin aufdruckt und dann durch Dämpfen die Bildung des Farblackes hervorruft. Man kann auf diesem Wege nicht nur wie früher auf einmal alle Alizarin- und Purpurin-Lacke, sondern auch eine beliebige Anzahl der meisten vorhandenen Farben zu gleicher Zeit aufdrucken und durch Dämpfen fixiren, welche sonst im Färbebade verändert worden wären.

Eine mächtige Umänderung in der Fabrikation brachte die Einführung der auf der Faser direct entwickelten Azofarben. Zweifellos haben wir dieselbe der im Jahr 1881 von Henri Schmid gebrachten Anregung, den Arbeiten von Read Holliday and Sons in Huddersfield und Graessler zu verdanken. Eine wirklich im Grossen anwendungsfähige Methode wurde aber erst durch die Anstrengungen der Farbwerke Höchst gebracht und infolge dessen die riesige Entwicklung dieses Fabrikationszweiges bewirkt.

Wer wie der Herausgeber dieses Werkes den Uebergang von der Garancine-Färberei zur Fabrikation mit künstlichem Alizarin die riesige Entwicklung der Anilinfarbenfabrikation (ich erinnere nur an das flüssige Grün von Rud. Knosp in Stuttgart, das noch mit essigsaurer Thonerde fixirt wurde, ebenso wie dessen mit arsenigsaurer Thonerde fixirten Anilinviolet und Fuchsin), die Anwendung der auf der Faser entwickelten Naphtolfarben durchgemacht hat, ferner die Umwälzung der Türkischrothfärberei, wird gewiss anerkennen, dass ein grosser Verdienst an dieser Umwälzung den Erfindern des Türkischrothöls zuzuschreiben ist, nämlich Fritz Storck, dem Erfinder des Ammoniaköls und Dr. Wuth, dem Erfinder des Natronöls und ich schätze mich glücklich, diesen Band mit einer Arbeit von berufenster Hand eröffnen zu können, nämlich mit einer Studie

I. Ueber das Türkischrothöl.

Von Fritz Storck.

Die Anwendung des Oels in der Färberei, um den Farben einen höheren Glanz, eine grössere Haltbarkeit zu verleihen, ist den orientalischen Völkern seit undenklicher Zeit bekannt. Dieselben verstanden ganz besonders die Kunst, durch Beihülfe von Fischthran, Baumöl (Tournantöl) oder Sesamöl[1] ein echtes und feuriges Krapproth zu gewinnen. Das Verfahren kam wahrscheinlich aus Ostindien, wo es ursprünglich ausgeübt wurde, vor vielen Jahrhunderten nach Persien und Bokhara, welche Länder bald durch die Erzeugung von rothgefärbten Garnen und Zeugen (Burlats genannt) berühmt wurden. Später gelangte das Geheimniss dieser Fabrikation nach Kleinasien, der Türkei und Griechenland und es entstand nun eine ganze Reihe von Färbereien, welche, namentlich in der Gegend von Adrianopel, so schönes Roth erzielten, dass sie nicht nur den Weltmarkt eroberten, sondern dass die Benennung „Türkisch-Roth" oder „Adrianopel-Roth" für diese Fabrikate allgemein wurde und noch heutzutage allein gebraucht wird, um die mittelst Krapp und Oel gefärbten Roth zu bezeichnen.[2]

Im Jahre 1747 gründete die Firma Fesquet, Goudard et d'Haristoy die ersten Türkischroth-Färbereien im westlichen Europa, und zwar unter Zuziehung griechischer Arbeiter in Darnétal bei Rouen und in Aubenas im Languedoc. Neun Monate später errichtete Flachat, welcher lange in der Türkei gelebt hatte, eine ähnliche Fabrik in der Nähe von Lyon.

Der Erfolg, welcher von diesen Etablissements erzielt wurde, veranlasste die französische Regierung, das „Mémoire concernant le procédé de la teinture du coton rouge incarnat d'Andrinople sur le coton filé" zu veröffentlichen; das bisher geheim gehaltene Verfahren wurde bekannt und bald kamen in vielen Gegenden Frankreichs Unternehmen, welche sich mit diesem Fabrikationszweig beschäftigten, in Betrieb.

[1] In Ostindien soll auch gequetschte Ricinussaat benutzt worden sein. (Handbuch der Färberei von Knecht-Rawson-Löwenthal, S. 808.)

[2] Siehe Bischof, Geschichte der Färbekunst, Stendal 1780. — Memoire concernant le procédé de la teinture du coton rouge incarnat d'Andrinople, sur le coton filé publié par le gouvernement français d'après les renseignements, qu'il s'était procurés et en suite des expériences faites par l'abbé Mazéas 1765. — Traité sur l'art de la teinture des fils et étoffes de coton par Le Pileur d'Appligny 1765. — Hofrath Professor Wuttig in Kasan: Die Fabrikation der Burlats oder der türkischen rothgefärbten Zeuge bei den Bucharen und Persern. (Neues Journal für die Druck-, Färbe- und Bleichkunst, herausgegeben von Johann Gottfried Dingler. I. Band, 2. Heft. 1815.) — Handbuch der Technischen Chemie. Muspratt-Stohmann. 1866, S. 850. — Geschichte der Zeugdruckerei von Dr. W. H. v. Kurrer. Nürnberg 1840. — Persoz, Traité de l'impression des tissus. Paris 1846.

Von dort verbreiteten sich diese Anlagen namentlich nach der Schweiz, nach Deutschland, nach England und Schottland, nach Mähren, Böhmen, Kärnthen etc.[3]

Die erste englische Färberei wurde in Glasgow von Dale und Macintosh mit Hülfe des Färbers Papillon aus Rouen im Jahre 1783 gegründet. Dieses Geschäft besteht heute noch unter der Firma Monteith & Co[4] [6]

In Frankreich war Daniel Koechlin der Erste, der gewebte baumwollene Zeuge in Adrianopelroth färbte. Seine Versuche wurden im Jahre 1810 in Gesellschaft des Dr. J. G. Dingler in der Färberei des Siamois-Fabrikanten Lorenz Weber in Mülhausen gemacht.[5]

Die Methoden, welche zur Erzeugung des Türkisch-Rothes üblich wurden, unterschieden sich im Wesentlichen nur wenig von denjenigen, welche im Orient im Gebrauch waren.

Die Garne oder Zeuge wurden nach einem Abkochen in schwacher Potascheauflösung geölt, indem man sie mit einer Emulsion von Tournantöl in Kalilauge, manchmal mit Zusatz von Schaf- oder Kuhmist tränkte und auf einer zu 50° R erwärmten Lufthänge trocknete. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt (bis zehn Mal), aber mit stets abgeschwächtem Bad, indem man nach jedem Durchzug etwas verdünnte Lauge der zurückgebliebenen Emulsion zusetzte.[7]

Sobald die Witterung es erlaubte, legte man die Zeuge während einer angemessenen Zeit und vor dem Trocknen auf den Rasen, da, wie behauptet, ein lebhafteres Roth damit erhalten wurde.

Im Orient liess man die aus der ersten Oelbeize kommende Baumwolle während 2—5 Tagen in Haufen geschichtet liegen, es entstand eine bedeutende Erwärmung (das Schwitzen), welche zur Beschleunigung des Verfahrens beitrug. Seltener geschah dieses in den westeuropäischen Färbereien, da bei dieser Behandlung Feuergefahr nicht ausgeschlossen ist und die Festigkeit der Garne und Gewebe darunter leidet.

Nachdem das Oel die nöthige Veränderung erfahren hatte, was durch die Abnahme des fettigen Griffes erkannt wurde, folgte das Aufweichen (oder Entfetten), welches den Zweck hatte, das etwa noch vorhandene nicht modificirte Oel zu entfernen,[8] durch zwölfstündiges

---

[3] Handbuch der Technischen Chemie. Muspratt-Stohmann 1866. S. 850. — Geschichte der Technologie von Karmarsch München bei Oldenbourg.

[4] Manuel du teinturier par M. F. Malepeyre (Encyclopédie Roret).

[5] Geschichte der Zeugdruckerei von Dr. W. H. v Kurrer. S. 132.

[6] Nach Manchester soll die Türkischrothfärberei einige Jahre früher durch den Franzosen Borel eingeführt worden sein. (Dr. W. v. Kurrer.)

[7] Es wurde in der Weise verfahren, dass ein dem Gewicht der Baumwolle entsprechendes Quantum Oel mit der erforderlichen Menge Lauge gut gemischt und das Ganze durch Zusatz von Wasser auf ein bestimmtes Volum gebracht wurde. Z. B. für 2790 Pfd. Baumwolle wurde genommen 1150 Pfd. Oel, 200 Pfd. Potasche in Wasser gelöst und auf 1800 Liter gestellt. Nach dem ersten Durchzug blieben ungefähr 600 Liter zurück. Man ergänzte diese mit 5 Pfd. Potasche und soviel Wasser, dass man wiederum 1800 l Flüssigkeit hatte, welche für die zweite Passage in Anwendung kamen. Es blieb, wie beim ersten Male, ein Rest von 600 l Wasser, und 5 Pfd. Potasche wurden diesen zur Vervollständigung der 1800 l zugesetzt u. s. w, bis alle nöthigen Durchzüge gegeben waren. Die letzten dieser enthielten also kaum noch Oel, es waren die sogenannten Lauterbeizen.

[8] Unverändertes Oel würde beim späteren Färben ungleichmässiges Roth geben und Flecken verursachen.

Liegenlassen in anderthalbprocentiger Kalilösung, Austreten mit den blossen Füssen in lauwarmem Wasser, nochmaliges Passiren durch schwache Lauge und schliessliche Reinigung im Flusswasser.

Die weiteren Operationen waren:

Das Galliren und Alauniren, wobei die geölte und gut getrocknete Waare mit einem Gallusabsud (oder auch mit einem Schmackabsud), in welchem eine angemessene Menge Alaun aufgelöst war, imprägnirt wurde und nachdem die Beize gehörig durchgedrungen war, auf die Hänge gebracht, wo man sie mehrere Tage bei einer Temperatur von 16° R liess. Hernach wurde sie durch kreidehaltiges Wasser gezogen und rein ausgespült.[9]

Das Ausfärben in Krapp mit Zusatz von Ochsenblut und Schmack.

Das Wiederholen des Galliren und Alauniren.

Das zweite Färben.

Das Schonen durch Abkochen in einer Lösung von Seife und Potasche während 5 Stunden.

Das Rosiren mittelst einer sechsstundigen Behandlung in kochendem Seifenbade mit Zusatz von Zinnsalz.

Diese beiden Operationen wurden im geschlossenen Kessel bei einem Druck von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Atmosphäre vorgenommen.

Nachdem die Waare noch gehörig gewaschen wurde, erhielt sie zum Schluss einen Durchzug im siedenden Kleienbad, worauf man sie im Flusswasser gut spulte und nun trocknete.

Das Verfahren war also höchst complicirt und sehr umständlich. Das Oelen allein konnte kaum in weniger als 4 Wochen durchgefuhrt werden und verlangte viel Erfahrung und Aufmerksamkeit. Es ist selbstverständlich, dass in Folge dessen bald die grössten Anstrengungen gemacht wurden, um die Procedur zu vereinfachen und da sich diese eigentlich nur von dem seit Jahrhunderten bekannten Krapprothverfahren durch das Vorbereiten in Oelemulsionen unterschied, so versuchte man ganz besonders hierin Verbesserungen anzubringen.

Vor Allem trachtete man, etwas Klarheit über den Vorgang zu erhalten.

Die Orientalen haben lange geglaubt, dass es sich nur um einen Reinigungsprocess handelte und es ist wohl damit ursprünglich nichts anderes beabsichtigt worden. Professor Wuttig in seiner bemerkenswerthen Abhandlung über die Fabrikation des Burlats bei den Persern und Bucharen[10] sagt u. A.:

„Die erste Operation besteht darin, dass man das baumwollene Zeug mit einer Seifenflüssigkeit, in welcher das Oel vorwaltet, so gleichmässig als moglich durchtränkt. (S. 208.)“

„Die vierte Operation ist ein blosses Auslaugen des Zeuges, eine Befreiung desselben von der darin enthaltenen Seifenflüssigkeit. Die vorhergehenden drei Operationen werden bloss desshalb angestellt, um die Substanz des Zeuges so zu verändern, dass es für die Empfänglichkeit der folgenden Operationen geschickt gemacht werde,

[9] In vielen Fabriken wurde zuerst in Gallusabkochung, ohne Zusatz, durchgenommen und getrocknet, um nachträglich einen Durchzug in einer Lösung von basischem Alaun zu geben. Das Galliren und das Beizen oder Mordanciren waren in diesem Falle zwei getrennte Operationen. — Siehe auch C. F. Kreissig, Der Zeugdruck Berlin bei Rücker & Puchler. 1837 Band III, S. 67, 88 u. ff.

[10] Joh. G. Dingler, Neues Journal. I. Band. 1815. 2. Heft.

keineswegs aber, wie manche glauben möchten, um die Substanz des Zeuges mit der Seifenflüssigkeit ganz zu verbinden. (S. 212.)"

„Die Zeuge, so wie sie aus der ersten, dritten und fünften Operation kommen, sind also anzusehen als getränkt mit Seifenauflösung und prädominirender öligter Substanz. Nun lehrt die Erfahrung, und Jeder, der sich mit unserem Gewerbe beschäftigt, weiss es, dass die öligte Substanz die Empfänglichkeit der Baumwolle sowohl für die Beizen als auch für das Pigment gänzlich verhindert und dass, wenn auch nur Atome von Oel darin bleiben, bis zum Beizen und zum Färben derselben, sogleich Flecken entstehen. Dieser Umstand macht es unumgänglich nothwendig, die durch die öligte Seifenflüssigkeit in ihrer Substanz veränderten Zeugstücke durch alkalische Lauge von dem prädominirenden Oel zu befreien und alle Seifensubstanzen wieder daraus hinwegzuschaffen. Es hat daher sowohl die sechste, siebente und achte, als auch die vierte Operation keinen andern Zweck, als die gänzliche Hinwegschaffung der öligten Substanzen aus dem Zeuge. (S. 214.)"

„Die Baumwolle enthält jetzt weder Seife noch Oel mehr (wenn die Arbeit gut geführt worden), wie es die Vergleichung des Gewichtes der Baumwolle vor und nach den Operationen beweist. Es findet weder Zunahme noch Abnahme des Gewichts statt. (S. 227.)"

Diese Angaben sind desshalb ganz besonders interessant, weil sie Aufschluss über den Ideengang, welcher zur Anwendung des Oels in der Färberei führte, also über die Art des Entstehens der Türkischrothfärberei geben. Johann Gottfried Dingler widerlegte diese Ansichten über den Zweck des Oelens. Er zeigte, dass bei dieser Procedur rohe Baumwolle allerdings im Gewicht sich nicht verändert, weil ein Ausgleich zwischen der Abnahme desselben durch Entfernung der Unreinigkeiten, welche den Rohstoff begleiten, und der Zunahme in Folge des Befestigens einer Fettsubstanz stattfindet, dass aber, wenn gut gebleichte Baumwolle verwendet wird, eine Gewichtserhöhung wohl wahrzunehmen ist. Seine Anschauung war, dass ein eigener chemischer Process das Oel zersetzt, wodurch dasselbe sich oxydirt, harzig wird, mit der Baumwolle eine eigene Verbindung bildet und diese für die Färberei besonders empfänglich macht.

Hausmann[11] war der Ueberzeugung, dass es nur auf eine Animalisirung der Baumwolle ankam und schlug vor, statt Oel Eiweiss oder Milch zu verwenden, um die Verbindung der Baumwolle mit dem Baumöl und der Thonerde zu begünstigen.

In Folge der Untersuchungen von Dr. J. G. Dingler, Dr. W. H. v. Kurrer, J. M. Hausmann, Professor Dr. F. Runge, Ed. Schwarz u. a.[12] wurde nun als festgestellt betrachtet·

[11] Joh. G. Dingler, Neues Journal, I Band, 1. Heft. 1815. Vereinfachte Färbung des türkischen Garns von Hausmann in Logelbach bei Kolmar.

[12] Siehe J. G. Dingler, Magazin für Druck- und Färbekunst 1818—1820 und Polytechnisches Journal 1820—1834. — J. M. Chevreul, Mémoire sur la teinture, présenté à l'Académie 1826 — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse 1826 bis 1840. — Leuchs, Sammlung neuer Entdeckungen in der Färberei und Druckerei 1828 und 1828—1839. Nürnberg — Dr F Runge, Farbenchemie. Berlin 1834. — Manuel du Teinturier par Malepeyre. — Manuel du Fabricant d'indiennes par Thillaye. 1834. — Persoz, Traite de l'impression des tissus. — Kreissig, Der Zeugdruck III. Band Berlin 1837.

1. Türkischroth kann nur mittelst Oel unter Mitwirkung von Alkalien erhalten werden.

2. Das auf die Baumwolle als Emulsion aufgetragene Oel erleidet durch die Behandlung mit alkalischen Beizen, das Aussetzen an der Luft und das nachherige Abtrocknen eine solche Veränderung, dass es unlöslich in schwachen Laugen wird und nicht mehr durch die gewöhnlichen Lösungsmittel für Fette entfernt werden kann.

Es wurde vielfach angenommen,[13] dass durch Sauerstoffaufnahme Margarinsäure, welche mit Kali unlösliche Verbindungen gibt, gebildet würde.

Diese Annahmen gaben Anlass zu unzähligen Versuchen, deren Ziel ein Abkürzen der alten Art zu Oelen mit Hülfe von Oxydationsmitteln war.[14]

Die Anwendung von Salpetersäure wurde von Gastard in Rouen empfohlen. Er zog die geölte und getrocknete Waare durch ein anderthalbgrädiges (Bé) Bad dieser Säure und liess an der freien Luft trocknen.

Die Firma Braun & Cordier in Rouen erzeugte schon Anfangs der Vierzigerjahre eine Art von Türkischroth nach einem von Hirn in Logelbach bei Colmar erfundenen Verfahren, dessen Eigenthümlichkeit darin bestand, dass nur zwei Mal in einem aus Oel, welches mit Salpetersäure von 40° Bé behandelt war (4:1), bereiteten Weissbad vorgeklotzt wurde.[15]

Prof. Runge versuchte die Einwirkung von Chlorgas auf Baumöl. Ein einmaliges Oelen mit dem erhaltenen Präparat gab ein sehr schönes Roth, das, wie er sagt,[16] zwar kein Türkischroth war, aber sich doch rücksichtlich seines Verhaltens zur Chlorküpe und zum Lichte diesem sehr nähert.[16]

Unterchlorigsaure Salze kommen auch mehrfach in Gebrauch, jedoch scheinen die damit erzielten Resultate nur von geringem Werth gewesen zu sein.[17]

Der Vorschlag von F. Kletzinsky,[17] übermangansaure Verbindungen zur Oxydation des Oels zu verwenden, wurde wohl kaum versucht.

Bemerkenswerth ist die von Moisson in Frankreich 1834 patentirte Art des Oelens. Sie weicht von der bekannten darin ab, dass die 10 oder 12 Passagen, welche damals üblich waren, durch ein einziges Oelbad mit nachherigem Dämpfen ersetzt sind. Ueber den Werth des erhaltenen Rothes fehlt jeder Bericht.[18]

Diese Oxydationsmethoden wurden nur von einer geringen Anzahl von Fabriken ausgebeutet, da die Erzeugnisse, was Schönheit und Echtheit anbetrifft, dem gewöhnlichen Türkischroth sehr nachstanden. Die

---

[13] Kreissig, Der Zeugdruck. III. Band, S. 46. — Manuel du Fabricant d'indiennes par Thillaye. 1834.

[14] Hausmann beschrieb 1801 ein Verfahren, welches ihm angeblich ausgezeichnete Resultate lieferte, wobei Oelen und Mordanciren nur einen einzigen Durchzug ausmachten, indem er eine Mischung, welche gleichzeitig Thonerde-Natron und Oel enthielt, zum Imprägniren der Baumwolle verwendete. Persoz, Traité de l'impression des tissus. Band III, S 187.) — Malepeyre, Manuel du Teinturier. S. 308.

[15] Persoz, Traité de l'impression des tissus Band III, S 450. — Henri Schmid, Dingler's polytechnisches Journal. 1883, S. 250.

[16] Dr. F. Runge, Farbenchemie. Berlin 1834. S. 212.

[17] Muspratt-Stohmann, Handbuch der technischen Chemie. 1866 II. Band, S. 1020.

[18] J. C. Leuchs, Entdeckungen und Verbesserungen in der Färberei. Nürnberg 1839 S. 138.

grösseren und renommirteren Färbereien blieben bei dem alten System und suchten dasselbe einzig durch Verbesserung der mechanischen Einrichtungen zu beschleunigen.

Ganz andere Aussichten eröffneten die Arbeiten des Dr. F. Runge, Professor der Technologie an der Universität zu Breslau. Derselbe fand, dass mit Schwefelsäure behandeltes Oel für die Färberei Vortheile bietet, die das unveränderte Baumol nicht gewährt.[20]

Im ersten Theil seiner Farbenchemie[19] unter der Rubrik „Oel, ein Mittel Farbstoff zu sparen" beschreibt er folgendermassen die Darstellung seiner Oelbeizen:

„2 Pfd. Baumöl werden mit 1 Pfd. Schwefelsäure in einer Reibschale mit dem Pistill wohlgemischt. Das Oel erwärmt sich unter Schwärzung. Wenn diese eingetreten ist, setzt man nach etwa 10 Minuten nach und nach eine Auflösung von 2 Pfd. Potasche in 10 Pfd. Wasser hinzu und rührt so lange, als noch ein Aufbrausen erfolgt und das Oel als gelbe dickliche Masse sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gesammelt hat. Jetzt zieht man letztere mittelst eines Hebers ab, und vermischt das zurückbleibende Oel unter fortwährendem Rühren mit einer klaren Aetzlauge, welche aus 2 Pfd. Potasche, 2 Pfd. Kalk und 80 Pfd. Wasser bereitet worden. Das Oel bildet damit eine gelb gefärbte gleichförmige Milch, die zum Tränken des Kattuns dient."

Mit diesem Präparat gelang es Professor Runge, mit einer einzigen Oelung eine dem Türkischroth sehr nahestehende Farbe, welche das Kochen mit Seifenwasser vorzüglich vertrug, herzustellen.

Er schliesst den genannten Aufsatz mit folgenden Worten:

„Ich habe mich bei diesem Gegenstande so lange verweilt, weil ich glaube, dass er zum näheren Verständniss der Türkischrothfärberei führen kann, einem Fabrikationszweige, wobei uns die chemische Einsicht der Vorgänge noch fast gänzlich abgeht. Wir wissen noch nichts Gewisses über den eigenthümlichen Zustand, in welchem sich das Oel im Türkischroth befindet, und sind nicht im Stande, dies auf direktem Wege zu erfahren. Der sicherste Weg bleibt daher wohl der eingeschlagene und ein Fortgehen auf demselben kann uns dem Ziele näher bringen."

Somit war Runge der erste, der die sogenannten Sulfoölsäuren darstellte, deren hohen Werth für die Zwecke der Färberei erkannte, und ihm allein gebührt die Ehre, die Richtung vorgezeichnet zu haben, welche 40 Jahre später zu einer völligen Umwälzung in der Fabrikation des Türkischrothes in der Kattundruckerei herbeiführte.

Die vielversprechenden Resultate, die Runge mit seiner Oelbeize erhielt, wurden lange Zeit kaum beachtet, vielleicht in Folge der wenig günstigen Erfahrungen, welche die Färber mit den bisher versuchten Abänderungen des Oelens gemacht hatten. Erst im Jahre 1860 fand dieselbe Verwendung im Hause Gros Roman Marozeau & Co. in Wesserling, wo sie als Präparation für Dampfanilinfarben benützt wurde, aber in der Art, dass die Neutralisation des sulfurirten Oeles statt mit Kali

---

[19] F. Runge, Farbenchemie. 1834. Berlin bei S. G. Mittler. S. 206.

[20] Die Untersuchungen von Fremy über die Einwirkung von Schwefelsäure auf fette Oele (Liebig's Annalen, Band 19 und 20) wurden 2 Jahre später, also erst 1836 veröffentlicht.

mit Ammoniak vorgenommen wurde. Michel de Vinant[21] will zwei Jahre später ein Verfahren den Firmen Dollfus Mieg & Cie in Mülhausen, Edmund Potter in Manchester und Veyru in Brussel abgelassen haben, bei welchem er sich zur Erzeugung von Türkischroth einer Mischung von sogenannter Sulfoölsäure mit einer Losung von Kochsalz (!?) oder Natron bediente.

Martin Ziegler, Chemiker und Colorist der Wesserlinger Fabrik, kam gegen 1873 auf den Gedanken, die vor Kurzem eingeführten mit künstlichem Alizarin bereiteten Dampffarben neben bunte Passfarben auf geölter Waare zu drucken und erhielt so gunstige Resultate, dass an die Möglichkeit, die complizirtesten Zusammenstellungen ohne Hülfe des Handdrucks durch Maschinendruck zu erzeugen, nicht mehr zu zweifeln war.

Daraus entstand der reiche Möbelgenre, der in meisterhafter Ausführung von obiger Fabrik auf den Markt gebracht wurde und die Bewunderung aller Kenner so sehr erregte.

In ähnlicher Weise wurde im Jahre 1874 bei Lemaître Lavotte & Cie in Bolbec gearbeitet und auch hier gelang das Zusammendrucken der verschiedenartigsten Farben vollständig.

Zu erwähnen ist, dass diese beiden Etablissements zu gleicher Zeit glatt gefärbtes Türkischroth mit derselben Oelbeize herstellten.

Was besonders die Fabrikate dieser Art auszeichnete, war der Glanz der Farben. Namentlich fielen das Roth und das Rosa durch ausserordentliche Schönheit auf und es war hiemit bewiesen, dass mit künstlichem Alizarin mindestens ebenso lebhafte Nuancen zu erzielen waren, als mit den noch vielfach vorgezogenen purpurinhaltigen Krapp-Producten. Diese gänzlich zu ersetzen, konnte also nur eine Frage der Zeit sein.

Jedoch hafteten an dem Oelverfahren noch so viele Mängel, dass es nur in Ausnahmefällen, wie z. B. für Möbelartikel, zu verwenden ging. Die primitive Art der Bereitung des sulfurirten Oeles gab Anlass zu allerhand Unregelmassigkeiten, es kamen öfters Oelflecken vor, und, was das Unangenehmste war, der Grund der Waare nahm beim Dämpfen einen nicht mehr zu entfernenden widerlich gelben Ton an. Ausserdem war es noch viel zu kostspielig.

Nur nach Beseitigung dieser Uebelstände konnte der allgemeine Gebrauch des Oelens in der Kattun-Industrie möglich werden.

Diese Aufgabe loste in befriedigendster Art die Einführung der Ricinusöl-Präparate.

Sie wurden gegen 1877 auf den Markt gebracht unter den Namen Türkischrothöl, mordant pour rouge turc und turkey red oil[22] und zwar beinahe gleichzeitig durch die Firma John M. Sumner & Co in Manchester das von Dr. Wuth in Ramsbottom entdeckte Natronöl und durch die Firma Paul Lhonoré & Co in Havre, das von Fritz Storck entdeckte Ammoniaköl.[23])

---

[21] Traité pratique de Teinture et Impression par Michel de Vinant. F. Lefèvre éditeur à Lyon 1891.

[22] Diese Bezeichnungen sind ausschliesslich für die aus Ricinusöl dargestellten Präparate zu verwenden.

[23] Die Behauptung von Müller-Jacobs, einen Antheil an dieser Erfindung (Dingler, Polytechn. Journal. 1884. S. 254, 302) zu haben, kann unmöglich aufrecht erhalten

Die alten Oelbeizen wurden in kurzer Zeit durch diese Producte, welche allen Anforderungen entsprachen, verdrängt.

Für gewöhnliches Türkischroth wurden jetzt die letzteren beinahe ausschliesslich benutzt. Das Verfahren ist so vereinfacht, dass es ohne besondere Vorrichtungen durchzuführen geht und in Folge dessen ein wichtiger Fabrikationszweig vieler Kattundruckereien geworden ist.

Die früheren so zahlreichen und complizirten Operationen sind nun auf folgende reduzirt:

1° Klotzen im Türkischrothölbad
2° Klotzen in essigsaurer Thonerde
3° Degummiren (Kreiden)
4° Färben mit künstlichem Alizarin
5° Klotzen wie 1°
6° Dämpfen
7° 5 bis 6 Stunden mit Seife in einem Bottich mit Steigerohr versehen, kochen.

Die ausserordentliche Billigkeit der mit Turkischrothol bereiteten Oelbeize (1 Liter = 4—5 Pf.) hat ausserdem eine gründliche Veränderung in der Kattunfabrikation verursacht. Die einst so wichtigen Färbeartikel sind gänzlich aufgegeben und heutzutage werden sämmtliche Genres, ohne Rucksicht auf die Anzahl der Farben, durch einmaligen Druck auf geölter Waare hergestellt.

Das Turkischrothol wird erhalten durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinusol. Die entstandenen Fettsäuren werden zweckdienlich ausgewaschen, von der Flussigkeit getrennt, mit Natron oder Ammoniak neutralisirt und auf ein bestimmtes Gewicht gebracht durch Zusatz von Wasser. Gewisse Vorsichten sind aber nothwendig, um ein brauchbares Product zu erzielen. Erstens muss die Mischung des Ricinusöls mit der Schwefelsäure so vorgenommen werden, dass eine Erwärmung möglichst vermieden wird. Die Erfahrung hat gelehrt, dass nur dann das Product die gesuchten werthvollen Eigenschaften vollkommen erlangt. Steigt die Temperatur zu sehr, so wird das Oel bräunlich und nicht mehr für helle Töne verwendbar; wird der Punkt erreicht, wo schweflige Säure sich entwickelt, so ist das Präparat so gut als verdorben.

Sehr zu rathen ist, wenn auf Regelmässigkeit gehalten wird, das Ricinusöl sowie die Schwefelsäure immer, Winter und Sommer, vor der Mischung zur selben Temperatur, etwa 16° C zu bringen.

Bemerkenswerth ist, dass man das schönste Roth und Rosa mit einem Product, welches durch mehrtägiges Schutteln des Oels mit

werden, da derselbe in 1877, nachdem er Proben von Türkischrothöl erhalten hatte, sich als Agent zum Vertrieb dieses Productes in Deutschland und in der Schweiz der Firma Paul Lhonoré & Co anbot. Auch ist es unrichtig (Handbuch der Färberei von Knecht-Rawson. 1895. Band 1, S. 260), dass Ricinusöl schon vor 1877 in einigen Färbereien im Gebrauch war. Bis zu dieser Epoche wurde es nur für pharmaceutische Zwecke verwendet und hatte nur geringen Absatz, wie die damaligen Handelsberichte es nachweisen können. Ferner, als die Firma Paul Lhonoré zum ersten Mal einige tausend Kilos davon einkaufte, wurde der Markt in London und in Havre vollständig ausgeräumt. Das „Journal du Havre“ (die Nummer wird wohl noch aufzufinden sein) hielt es für angezeigt, in einem besonderen Artikel darüber zu berichten und unterliess nicht, dazu eine witzige Bemerkung über den plötzlich eingetretenen grossen Verbrauch von Apothekerwaaren zu machen.

Schwefelsäure von nur 55° Bé gewonnen war, erhielt. Zur Bereitung des Türkischrothols sind vielmals Recepte angegeben worden, meistentheils sind diese aber wenig zuverlässig.

Empfehlen können wir Folgendes, welches in der Prag-Smichower Kattun-Manufactur während mehr als 15 Jahren mit bestem Erfolg im Gebrauch war:

Zu 50 kg Ricinusöl werden um 7 Uhr Morgens in einem dünnen Strahl und bei stetem Umrühren

3 kg Schwefelsäure 66° Bé (96% SO_4H_2)

gegeben, worauf das Ganze bis 11 Uhr stehen bleibt.

Dann folgt in der eben angegebenen Weise ein zweiter Zusatz von

3 kg Schwefelsäure 66° Bé

und schliesslich um 5 Uhr Abends ein dritter von

4 kg Schwefelsäure 66° Bé.

Das Präparat wird nun gründlich durchgerührt, etwa während einer Stunde, und hiernach bis zum nächsten Morgen in Ruhe gelassen.

Man trägt es jetzt, um es auszuwaschen, in 150 l Wasser zu 50° C, lässt über Nacht stehen und zieht sorgfältig das Wasser von den oben aufschwimmenden Fettsäuren ab.

Diese werden nun mit ca. 10½ kg Ammoniak des Handels (22 bis 23% NH_3) neutralisirt und auf ein Gewicht von 94 kg gebracht. Selbstverständlich kann dieses auch mit Natron geschehen. Die Zusammensetzung des Türkischrothöls ist das Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen.

Lichti und Suida[24] waren die ersten, welche sich mit dem Gegenstand eingehend befassten. Sie behandelten sehr weisses, fast farbloses Ricinusöl mit 30% Schwefelsäure von 66° Bé. Das Gemenge färbte sich bräunlich, entwickelte schweflige Säure und zeigte eine schöne grüne Fluorescenz. Sie erhielten aus dem mit chlornatriumhaltigem Wasser ausgewaschenen Reactionsproduct wasserlöslichen Trioxyölsäure-Glycerin-Schwefelsäureester:



$$C_{18}H_{33}O_5 — HO — C_3H_5 — SO_4 — HO — C_3H_5 — C_{18}H_{33}O_5$$

und unlösliche Trioxyölsäure:



$$C_{18}H_{34}O_5.$$

Aus dieser Angabe lässt sich aber kein Schluss über die Beschaffenheit des gewöhnlichen Türkischrothöls ziehen, da bekanntlich die Entwickelung schwefliger Säure seine Güte sehr beeinträchtigt, also ein Zeichen ist, dass die Wirkung zu weit gegangen ist.

Müller-Jacobs betrachtet das, nach seinem in Zürich genommenen Patent[25] mit 20% Schwefelsäure von 66° Bé und bei höchstens 32° R bereitete Oel als eine Mischung von unverändertem Oel mit einer Sulfosäure. R. Benedikt und Ulzer führten den Beweis,[26] dass die im Türkischrothöl

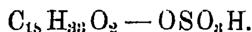
---

[24] Mittheil. des Techn. Gewerbe-Museums in Wien. 1883. No. 2. S. 7. — Dingler's Polytechn. Journal. 250, S. 543. 251, S. 171. 254, S. 350. — Wagner, Berichte. 1883. S. 1096.

[25] D. R.-P. 1488, s. auch Sansone, L'impression des tissus. 1889. S. 407.

[26] Berliner Berichte. 1887. S. 472. — Zeitschrift für chem. Industrie. 1887. S. 297. — Benedikt und Ulzer, Analyse der Fette. 1897. S. 270.

vorkommende sulfurirte Verbindung keine Sulfosäure ist, sondern eine Aetherschwefelsäure



$$C_{18}H_{33}O_2 - OSO_3H.$$

P. Lochtin hielt das gewöhnliche Turkischrothöl für ein Gemisch von unvollständig neutralisirten und sulfurirten Fettsäuren.[27]

P. Juillard bemühte sich, zu beweisen, dass neben diesen noch polymerisirte Ricinusolsäuren vorkommen, nämlich Di-, Tri-, Tetra- und Penta-Ricinusölsäuren[28] und bestätigte die Behauptung von Liechti und Suida, dass eine Verbindung entsteht, welche sowohl Glycerin- als Schwefelsäurereste enthält.

Nach Scheurer-Kestner[29] besteht das Präparat, welches er mit 3 Theilen Ricinusöl und 1 Theil Schwefelsäure 66° Bé herstellte, aus dem wasserloslichen Hydrat (10 Mol. H_2O) einer sulfurirten Fettsäure ($^2/_3$) und einem unlöslichen Theil ($^1/_3$), welcher schwefelfrei ist und als Ricinusölsäure oder polymerisirten Abkömmlingen derselben erkannt wurde. Die erste dieser Verbindungen gab eine gelblich-rothe Färbung, die zweite eine karmesinrothe.

P. Lukjanoff[30] kam zu ähnlichen Resultaten. Er bestreitet, dass das Türkischrothöl Glyceride enthält.

Schmitz und Toenges[31] bereiten durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Fette oder Fettsäuren sulfofettsauren Glycerinäther bezw. Sulfofettsäuren, die auf 105—120° C erwärmt unter Entwicklung von SO_2 Oxyfettkörper bilden, welche sich als Ersatz des Türkischrothöls bewährt haben sollen.

Nach dem Vorstehenden kann angenommen werden (wenn auch die Untersuchungen nicht immer auf in normaler Weise dargestellten Präparaten stattfanden), dass das Türkischrothol ein Gemisch von Ricinusölsäure, Ricinusöl-Aetherschwefelsäure ($C_{18}H_{33}O_2 \cdot OSO_3H$ Benedikt) und etwas unverändertem Ricinusöl ist, in welchem ausserdem manchmal polymerisirte Fettsäuren, sulfurirte Glycerinäther und andere Körper vorhanden sind und welches in zweckentsprechender Art neutralisirt wurde. Dasselbe verdankt die Vortheile, die es gegen Olivenölpräparate bietet, hauptsächlich der Leichtlöslichkeit ihrer Bestandtheile, welche die Bildung fettsaurer Thonerdeverbindungen sehr begünstigt, und dass es in der Türkischroth-Färberei in erster Reihe darauf ankommt, beweisen folgende Versuche:

Färbt man in Thonerde gebeizte Baumwolle bis zur vollständigen Sättigung in künstlichem Alizarin, so erhält man ein bräunliches Roth, welches durch Klotzen in Türkischrothöl und nachheriges Dämpfen kaum etwas gewinnt; verfährt man aber in der Art, dass Thonerde im Ueberschuss sich vorfindet, so werden bei der angedeuteten Behandlung Fettsäuren aufgenommen und die wohlbekannte feurige Farbe entsteht ohne die geringste Schwierigkeit.

Denselben Beweis führt die Thatsache, dass das Auftragen von nicht verändertem Oel in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöst nur fette Flecken erzeugt, aber niemals Türkischroth gibt, dass dieses nur bei

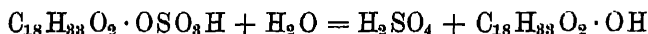
27 Knecht-Rawson, Handbuch der Färberei. 1900. S. 332.
28 Bulletin de la Soc ind. de Mulhouse. 1892. S. 409 und 415.
29 Ibid. 1891 Februar.
30 Dingler, Polytechn. Journal. 1886. 262, S. 36.
31 D. R.-P. 60579.

Anwesenheit von Fettsäure unter Mitwirkung von Alkalien geschehen kann.

Für die Cattunfabrikation ist das Türkischrothöl in Folge der erwähnten Eigenschaften ebenfalls von unschätzbarem Werth, namentlich zum Präpariren der Stoffe. Die Dampffarben erlangen mit seiner Hülfe neben einer nie vorher gekannten Lebhaftigkeit eine verhältnissmässig bedeutende Echtheit, ausserdem kommt keine Beschädigung des weissen Grundes vor und leichte Seifenpassagen genügen stets, um diesen vollständig zu reinigen.

Die Ricinusöl-Aether-Schwefelsäure oder Ricinusöl-Schwefelsäure (Benedict) zersetzt sich nicht beim Kochen ihrer wässerigen oder alkalischen Losung, spaltet sich aber leicht in Ricinusölsäure und Schwefelsäure, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure kocht.[32]

Wahrscheinlich findet diese Zersetzung auch während des Dämpfens statt. Sie wird durch die Formel

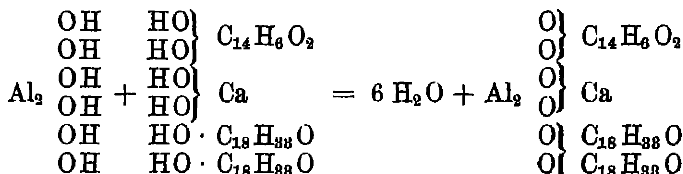


$$C_{18}H_{33}O_2 \cdot OSO_3H + H_2O = H_2SO_4 + C_{18}H_{33}O_2 \cdot OH$$

veranschaulicht.

Dass das Oel beim Türkischrothprocess Säuren bildet, welche sich mit der Thonerde verbinden, hat Henri Schmid längst vorausgesehen. Er verwirft auch mit Recht die physische Wirkung, wonach das Oel (Müller-Jacobs) den Alizarinlack nur als Firniss decken und ihm Glanz und Widerstandsfähigkeit verleihen würde.[33]

Hiernach erscheint das Türkischroth als eine Verbindung von Alizarin, Fettsäuren, Aluminiumoxyd und Calciumoxyd (Liechti und Suida haben gezeigt,[34] dass Calcium stets in beträchtlichen Mengen im Alizarinroth nachzuweisen geht). Sansone[35] stellt (allerdings mit Vorbehalt) folgende Formel für den Türkischrothlack auf:



$$Al_2 \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} \left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\} C_{14}H_6O_2 \\ \left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\} Ca \\ HO \cdot C_{18}H_{33}O \\ HO \cdot C_{18}H_{33}O \end{matrix} = 6\,H_2O + Al_2 \begin{matrix} \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} C_{14}H_6O_2 \\ \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca \\ \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C_{18}H_{33}O \\ C_{18}H_{33}O \end{matrix} \end{matrix}$$

Ersetzt man den Oelsäurerest durch $C_{18}H_8O_3$, so würde die Zusammensetzung sich auf mit Ricinusöl dargestelltes Roth beziehen.

Betrachtet man nun die Mengen der verschiedenen Körper, welche dieser zweiten Formel entsprechen, so erhält man:

Aluminium 54.08 = Alaun (ammon.)	906
Alizarin (trocken)	240
Ricinusölsäure	596

Interessant ist nun, dass in der Prag-Smichower Cattun-Manufactur für 1 Stück Cattun von 60 Meter = 48 □ Meter zur Färbung von

[32] Benedikt und Ulzer, Analyse der Fette. 1897. S. 270.
[33] Sansone, L'impression des tissus de coton. 1889. S. 407.
[34] Knecht-Rawson. S. 799.
[35] Sansone. S. 411.

Türkischroth 379 g Alaun, 240 g Alizarin 40% und 554 g Türkischrothöl 50% genommen wurden, Zahlen, welche

für 906 Ammoniak-Alaun,
210 trockenes Alizarin
und 663 Ricinusölsäure geben.

Den 30 g Alizarin, welche hier fehlen, entsprechen 74,5 g Türkischrothöl, addirt man aber diese zu den 596 g der theoretischen Rechnung, so erhält man 660,5.

In beiden Fällen ist das Aluminium also gesättigt und wenn auch in der Praxis eine geringere Quantität Alizarin, dagegen mehr Oel gebraucht wurde, so muss man doch hierin eine merkwürdige Uebereinstimmung finden, welche sehr für die Formel von Sansone spricht.

Verhält sich aber der Türkischrothlack als eine definirte chemische Verbindung, als ein Calcium-Aluminium-Oleoalizarat, so ist zu erwarten, dass die Substitution des $C_{18}H_{33}O$ durch andere Fettsäurereste ähnliche Zusammensetzungen, jedoch mit verschiedenen Eigenschaften, geben wird.

Dieses scheint in der That der Fall zu sein. Wenn wir z. B. Ricinusöl-Roth mit Olivenöl-Roth vergleichen, so finden wir, dass sie sich äusserlich kaum unterscheiden lassen. Beide haben denselben Glanz, dasselbe Feuer. Behandeln wir sie aber mit Reagentien, so zeigen sich grosse Differenzen. Das Erste wird durch angesäuerten (2% HCl) Alkohol oder Aether stark angegriffen und theilweise aufgelöst: es bleibt nur eine fahle Farbe zurück. Wird es über einer Dampfplatte auf 120° C erhitzt, so nimmt es in Folge der Verflüchtigung von Ricinusölsäure oder auch der Polymerisation dieser einen unansehnlichen gelbbraunen Ton an. Dagegen bleibt das zweite Roth bei der Prufung ziemlich unverändert.

Es ist somit festgestellt, dass die beiden Roth nicht identisch sind.

Uebrigens ist es gelungen, unter Anderem mit Sesamol (Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oleinsäure und Linolsäure), Cocosnussöl (Glyceride der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Olein-, Capron- und Caprylsäuren), Rüböl (Glyceride der Oelsäure, Stearinsäure und Erucasäure) und Nussöl (Glyceride der Leinölsäure, Oelsäure, Myristinsäure und Laurinsäure) ganz brauchbare Türkischrothe herzustellen.

Nach der Vorschrift:

50 g Oel und
14 „ Schwefelsäure werden gemischt; man lässt
12 Stunden stehen und setzt
{ 30 g Bariumsuperoxyd in
150 l Wasser zu, lässt
2 Tage stehen und trennt die Fettsäuren, worauf man mit Ammoniak neutralisirt, wurden Oelbeizen aus Olivenöl und aus Ricinusöl bereitet, von welchen der schwefelsaure Baryt abfiltrirt wurde.

Die damit erhaltenen Färbungen waren voller und etwas lebhafter als die von nicht oxydirten Oelpräparaten, aber konnten nicht zur Ueberzeugung bringen, dass zur Gewinnung eines schönen Türkischroths Oxyfettsäuren nothwendig sind.

Aus alledem geht hervor, dass es ebenso viele verschiedene Türkischrothe oder besser gesagt Calcium-Aluminium-Oleoalizarate gibt, als Fett-

säuren, dass aber die Beschaffenheit dieser maassgebend für die Schönheit der Farbe und seiner Echtheit sind. Geöltes Roth, welches aus der Färberei kommt, ist bekanntlich unansehnlich und trübe. Erst durch das Dämpfen erhält es den Glanz, der diese Art von Fabrikaten auszeichnet.

Dieser bis jetzt unaufgeklärte Vorgang wird im Nachstehenden etwas Erläuterung finden.

Werden auf 50° C erwärmte, verdünnte Losungen von Alaun und Chlorcalcium (in den durch die Sansone'sche Formel gegebenen Verhältnissen) mit solchen von Türkischrothöl und Natriumalizarat gemischt, so entsteht ein Niederschlag, der, gehörig ausgewaschen, dann bei niedriger Temperatur getrocknet, als braun-rothes, etwas fettgriffiges amorphes Pulver erscheint.

Dämpft man diesen Lack, der wohl dem auf Stoff durch Färbung erzeugten ziemlich gleichkommt, so schmilzt er und verwandelt sich in eine glasartige, durchscheinende Masse, welche die Eigenschaften des Türkischroths zeigt. Diese ist zwar so dunkel gefärbt, dass sie beinahe wie Granatroth aussieht, streicht man sie aber auf Filtrirpapier, so wird es nicht schwer sein, ihre eigentliche schönrothe Farbe wahrzunehmen. Sie tritt am besten hervor, wenn man den noch feuchten Lack in sehr dünner Schicht auf Papier aufträgt, an der Luft trocknen lässt und nun dämpft. Man erhält auf diese Art einen firnissähnlichen Ueberzug, der als wirkliches Türkischroth erkannt werden muss.

Es ist anzunehmen, dass beim Färben ein ganz ähnlicher Process stattfindet. Der auf dem Zeuge hergestellte Lack kommt zum Schmelzen, erreicht einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit und bildet auf der Faser Flächen, die das Licht so reflectiren, dass wir die Empfindung der fraglichen feurigen Farbe bekommen.

Die Schmelzbarkeit des Lackes bei etwa 100° C wäre danach eine Hauptbedingung für die Gewinnung eines lebhaften Roth's und würde erklären, wesshalb dieses so vorzüglich mit dem Ricinusöl gelingt und nicht mit sämmtlichen Oelen.[36]

Betreffs des alten Türkischrothes kann, da die bisherigen Untersuchungen noch Manches zu wünschen übrig lassen, nur Weniges gesagt werden.

Das Beizen mit den Oel-Emulsionen hinterlässt einen Fettkörper, der nicht von den gewöhnlichen Losungsmitteln für Fette und Oele aufgenommen wird.

Entgegen der Angabe von Persoz[37] fanden wir denselben nur theilweise in Aceton und in Terpentinöl löslich. Ein geölter, mit diesen behandelter Stoff gab noch immer ein leidliches Roth und färbte sich intensiv in Methylviolett, es waren also noch bedeutende Mengen des fraglichen Fettkörpers zurückgeblieben.

Es gelang uns aber, mit kochendem Eisessig ihn vollständig auszuziehen und wir erhielten eine Lösung, welche sich nach Zusatz von Wasser in zwei Schichten trennte. Die obere erkannte man als ein Gemenge von Fettsäuren, welche muthmasslich zum Theil polymerisirt

---

[36] Die Salze, welche die Ricinusölsäure bildet, schmelzen sehr leicht, viele schon bei 100° C.

[37] Persoz, Traiti de l'impression des tissus. Band III, S. 176.

waren, die untere enthielt ausser der Essigsäure noch eine bedeutende Quantität von Kalk. Dieses bringt zur Voraussetzung, dass der genannte Fettkörper einer Verbindung von Kalk mit Fettsäuren im Ueberschuss, also einem sauren fettsauren Salze entspricht. Das Verhalten gegen Lösungsmittel würde hiermit erklärt sein. Auch wäre es möglich, eine gewisse Aehnlichkeit zwischen den Ergebnissen der alten und der neuen Art zu ölen herauszufinden, da das Türkischrothöl ebenfalls ein saures Salz, das saure ricinusölsaure Ammoniak auf dem Zeug zurücklässt. Die Aufnahme von Thonerde aus Alaunlösungen würde also die Folge einer Wechselzersetzung für beide Oelbeizen sein.

Ausserdem müssen wir in den langwierigen Operationen des Schönens des alten Türkischrothes, welche im geschlossenen Kessel bei hoher Temperatur vorgenommen wurden, Bedingungen sehen, welche für das Entstehen eines geschmolzenen Rothlacks sehr günstig sind.

Sehr zu wünschen ist, dass bald neuere Untersuchungen volle Klarheit über diese Punkte schaffen.

Das zur Darstellung des Türkischrothöls gewählte Verfahren, das Behandeln des Ricinusöls mit Schwefelsäure, wurde aus dem Grunde vorgezogen, weil es gestattet, auf einfachstem Wege ein Ammoniakpräparat zu gewinnen. Es lag durchaus nicht in der Absicht, eine sulfurirte Fettsäure zu bereiten, sondern man wollte nur durch saure Verseifung die Ricinusölsäure, welche die Zusammensetzung einer Oxyölsäure hat, erhalten.[89]

Die Erfahrung hat gezeigt, dass das Ammoniaköl allen Anforderungen genügt, die meisten Fabriken verwenden es mit Vorliebe, jedoch in einzelnen Fällen verlangt man auch ein mittelst Natron neutralisirtes Produkt.

Das Sulfuriren des Ricinusöls bietet manche Vortheile, ist aber keine absolute Nothwendigkeit und befriedigende Resultate lassen sich ebenfalls mit nachstehender Seife erzielen:

50 kg Ricinusöl
und 24 „ Natronlauge 36° Bé (28,47 % NaOH)

werden während $1^1/_2$ Stunden in einem Holzbottich mit directem Dampf gekocht und mit

15 l Wasser vermischt.

Hierauf setzt man zu:

{ 15 l Wasser
{ 10 kg 700 Salzsäure 20,5° Bé (32 % HCl),

rührt gut durch, lässt über Nacht stehen und zieht am anderen Tage das Wasser ab.

Die zurückbleibende Saure Seife wird nun mit Wasser auf 94 kg gestellt.

Das Türkischrothöl ist eine gelbliche, syrupartige, dünnem Gummiwasser vergleichbare Flüssigkeit, welche etwa 3° Bé wiegt. Es besitzt

---

[88] Es ist bekannt, dass in Rouen, wo das Türkischroth-Färben in der ersten Zeit am besten gelang, das Flusswasser, welches von den Färbern benutzt wird, sehr stark kalkhaltig ist. Der Stoff, der zu unseren Experimenten diente, war mit solchem Wasser bei dem Oelen behandelt worden.

[89] Es wurde damals allgemein angenommen, dass Türkischroth seinen feurigen Ton einer Oxyölsäure zu verdanken hat.

einen scharfen, beissenden Geschmack, verbreitet einen eigenthümlich penetranten Geruch und löst sich, wenn neutral, in jedem Verhältnisse vollständig klar im Wasser auf. Kobert hat darauf hingewiesen, dass es giftige Eigenschaften zeigt. In einigen Druckereien und Färbereien zieht man vor, das Rothöl selbst zu bereiten. Es ist dies jedoch nicht zu empfehlen, da „im Kleinen" Unregelmässigkeiten kaum zu vermeiden gehen. Merkbaren Vortheil bieten die Produkte, welche in ganz vorzüglicher Qualität und zu mässigen Preisen im Handel vorkommen und in chemischen Fabriken mit Hülfe sinnreich construirter Apparate, die eine innige Mischung des Oels mit der Schwefelsäure und die nöthige Abkühlung zu Stande bringen, dargestellt werden.

Der Kaufwerth eines Türkischrothöls hängt in erster Linie von seinem Gesammtfettgehalt, dessen Bestimmung aber einige Schwierigkeiten bietet, ab.

Nach Benedikt[40] erhält man stets genaue Resultate, wenn man wie folgt verfährt:

„Ca. 4 g der Probe werden in einer dünnwandigen, halbkugelförmigen Glasschale von ca. 125 ccm Inhalt, welche man vorher sammt einem kleinen Glasstabe gewogen hat, mit allmählig zugesetzten 20 ccm Wasser angerührt. Ist die Flüssigkeit trübe, so lässt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleïnlösung Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zufliessen, worauf sich alles löst oder doch nur einzelne grössere, aus fester Substanz bestehende Flocken zurückbleiben. Unterlässt man diesen Zusatz von Ammoniak, so erhält man häufig zu hohe Resultate. Nun vermischt man mit 15 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure und fügt 6—8 g Stearinsäure hinzu. Hierauf erhitzt man so lange zum schwachen Sieden, bis sich das Fett klar abgeschieden hat, lässt erkalten, hebt den erstarrten Kuchen mit dem Glasstabe ab, spült ihn mit möglichst wenig Wasser über der Schale ab und stellt ihn auf Fliesspapier. Die Lauge wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die an den Wänden haftenden Fettpartikelchen, sowie jene, welche sich beim Waschen des Kuchens etwa abgelöst haben, zu 1—2 Tropfen gesammelt haben. Man nimmt die Schale vom Wasserbade weg und kann nun die Fetttropfen durch Neigen der Schale leicht an die Glaswand bringen, wo sie sofort erstarren und anhaften. Man giesst die Lauge ab, spült mit Wasser aus, bringt den Kuchen in die Schale zurück und erhitzt ihn so lange über einer ganz kleinen Flamme, welche den Boden der Schale nicht berührt, bis beim Umrühren des geschmolzenen Fettes mit dem Glasstabe kein knatterndes Geräusch, hervorgerufen durch entweichenden Wasserdampf, mehr auftritt und eben weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Nun lässt man erkalten, wägt und bringt das Gewicht von Schale mit Glasstab und Stearinsäure in Abzug."

„Um das Neutralfett (nicht verändertes Ricinusöl) zu bestimmen, werden (R. Benedikt) ca. 30 g der Probe in 50 ccm Wasser gelöst, mit 30 ccm Glycerin und 20 ccm Ammoniak versetzt und zweimal mit je

[40] Brühl zersetzt das Rothöl mit Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Stein erhitzt es in einer Porcellanschale mit kaltgesättigter Kochsalzlösung und getrocknetem Wachs und erhält durch die Gewichtszunahme dieses den Gehalt an Türkischrothöl. Beide Verfahren liefern zu hohe Resultate. (Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. S. 278.)

100 ccm Aether ausgeschüttelt. Man befreit den Aether durch Schutteln mit Wasser von ganz geringen Mengen in ihn übergegangener Seifen, destillirt ihn ab, bringt den Rückstand in ein gewogenes Becherglas von ca. 150 ccm Inhalt, trocknet zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 100° C."

Den Gehalt an loslicher Fettschwefelsaure (Ricinusol-Schwefelsäure) ermittelt man folgendermassen (R. Benedikt):

„5—10 g der Probe werden in einem Druckfläschchen in 25 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt und im Oelbade eine Stunde von 130° bis 150° C erhitzt. Dann verdünnt man mit Wasser, entleert in ein Becherglas und filtrirt die Fettschicht ab. Dies gelingt am leichtesten, wenn man vorher eine nichtgewogene Menge Stearinsaure hinzugesetzt, aufgekocht und wieder erkalten gelassen hat. Im Filtrat wird die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt, davon die im Rothöl in Form von Sulfaten vorhandene Schwefelsäuremenge abgezogen und der Rest auf Ricinol-Schwefelsäure umgerechnet. 80 Theile Schwefelsäure (SO_3) entsprechen 378 Theilen Ricinol-Schwefelsäure ($C_{18}H_{33}O_2 \cdot OSO_3H$)."

Fettsäuren, welche entweder frei oder an Natron oder Ammoniak gebunden vorhanden sein können, findet man durch Abrechnung der Neutralfette und Schwefelsäureäther vom Gesammtfett.[41]

Zur Bestimmung der in Form von schwefelsaurem Ammon oder Natron vorhandenen Schwefelsäure wird das in Aether gelöste Oel einige Male mit wenigen Cubikcentimetern einer gesättigten, schwefelsäurefreien Kochsalzlösung ausgeschüttelt, die Auszüge vereinigt, verdünnt, filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt.[42]

Ausserdem kann es auch wichtig sein, den Gehalt von Ammoniak und Natron zu ermitteln:

7—10 g Oel werden in etwas Aether gelost und viermal mit je 5 ccm verdunnter Schwefelsäure (1:6) ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Auszüge werden in einer Platinschale eingedampft, durch Erhitzen auf dem Sandbade von überschüssiger Schwefelsaure befreit, der Rückstand endlich durch Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Ammon in schwelsaures Natron übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks extrahirt man das Oel, wie oben angegeben, mit verdünnter Schwefelsaure, destillirt die Auszüge mit Aetzkali und fängt das Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Säure auf, deren Ueberschuss man nach Beendigung der Operation zurucktitrirt.

Um festzustellen, ob das Türkischrothöl aus reinem Ricinusöl dargestellt ist, bestimmt man die Jodzahl und Acetylzahl des Gesammtfettes.[43] Wird die Acetylzahl bei 140 oder höher, die Jodzahl nicht bedeutend niedriger gefunden als 70, so liegt reines Ricinus-Türkischrothöl vor, ist eine der beiden Zahlen oder beide viel kleiner, so besteht die Probe aus einer Mischung von Ricinusöl und anderen Oelen, oder kann auch aus Olivenöl, Cottonöl, Oelsäure u. dgl. allein hergestellt sein.[44] R. Benedikt führt als Beispiel für die Zusammensetzung des

[41] Knecht-Rawson, Handbuch der Färberei. S. 1072. 1895.
[42] Benedikt und Ulzer, Analyse der Fette. S. 275.
[43] Ibid. S. 146—156.
[44] Ibid. S. 276.

Türkischrothöls folgende Analyse einer als vorzüglich anerkannten Sorte an:

In Wasser löslicher Theil der Fettmasse		9.5	Procent
Unlöslicher Theil der Fettmasse	Neutralfett	1.3	„
	Fettsäuren	47.2	„
Gesammt Fett		58.0	Procent
Ammoniak		1.8	„
Gesammt Schwefelsäure		4.6	„

Nachdem auf analytischem Wege die in einem Rothol enthaltene Menge von Fettsäuren ermittelt ist, müssen, um ein Urtheil über seine Brauchbarkeit zu haben, noch Färbeversuche, wobei es mit einem als Type dienenden Oele zu vergleichen ist, unternommen werden.

Es wird ebenfalls gut sein, dasselbe als Präparation für Dampffarben zu erproben und nur wenn es in beiden Fällen befriedigende Resultate gibt, soll es definitiv angenommen werden.

Ausser den schon angedeuteten Verwendungen wird das Türkischrothol zum Einfetten der Wolle benützt, auch manchmal statt Seife gebraucht und endlich als Zusatz zu Appreturmassen verwendet.

Dresden, Januar 1902.

Fritz Storck.

Was die praktische Anwendung des Türkischrothöls im Zeugdruck betrifft, so dient dasselbe in erster Linie zum präpariren der für Dampfwaare bestimmten Stücke und werden verschiedene Verhältnisse für diesen Zweck in den verschiedenen Fabriken verwendet; das Klotzen geschieht im Allgemeinen mit 5—10% Türkischrothöl enthaltender Brühe, wobei man durch Zusatz von etwas Ammoniak für vollständige Correctur des Oels sorgt.

Als sehr gut für alle Artikel hat sich folgende Zusammensetzung bewährt: 7 kg ricinölsulfosaures Ammoniak von circa 62% Sulforicinölsäure, 210 g Ammoniak, 100 l Wasser.

Das Klotzen, resp. Trocknen der geklotzten Waare erfolgt am besten auf der S. 34, Band I beschriebenen Spann-Rahmen- und Trocken-Maschine oder der S. 32 gezeichneten Hotflue.

Ist man jedoch gezwungen, auf einer gewöhnlichen Trommel-Trockenmaschine mit kupfernen Cylindern zu arbeiten, so verweisen wir auf S. 140, Band I, sowie auf S. 142, wo eine vorzügliche Klotz- und Trockenmaschine nach Storck's Angaben beschrieben ist.

Ein seit Einführung des Türkischrothöls bekannter Uebelstand desselben ist der, dass viele der im Handel vorkommenden Qualitäten den Nachtheil haben, dass damit hergestellte Waare nach kurzem Lagern ein unreines hellockerartiges Aussehen zeigt, selbst wenn die Stücke auch gründlich ausgeseift worden sind. Besonders tritt dieser Fall aber stark ein, wenn die Stücke nach dem Druck oder nach dem Dämpfen längere Zeit in den Fabrikationsräumen, namentlich in der Nähe des Mather-Platt liegen bleiben. Dieser Uebelstand veranlasste Emil Hoffmann, sich seit einigen Jahren auf ein eingehendes Studium der bei der Herstellung von Turkischrothöl aus verschiedenen Ausgangs-

materialien eintretenden Erscheinungen zu werfen und dass es diesem Chemiker, dem Eigenthümer der Firma Otto Starcke & Co in Leipzig-Lindenau, gelungen ist, ein derartiges Präparat herzustellen, zeigt die nachfolgende Probe, welche nach dem Druck 16 Tage lang in einem Drucksaale und 3 Tage lang neben einem Anilinschwarz-Mather-Platt gehangen hat; es hat sich dabei gezeigt, dass geölte Waare ebenso rein im Weiss blieb, als gleichzeitig mit aufgehängte ungeölte.



Die Waare wurde geolt mit 5% Türkischrothöl und zeigt selbst nach 1½ Jahren Lagerns ein tadelloses Weiss.

Auch fur den Naphtol-Artikel hat die Firma besondere Oele hergestellt, auf welche wir bei diesem Artikel zuruckkommen werden.

Ohne Zweifel beruhen die Unterschiede in den verschiedenen Marken der Firma auf der Anwendung verschiedener Ausgangsmaterialien und verschiedener Herstellungsmethoden, jedenfalls aber ersieht man aus deren Eigenschaften, dass auf ihre Herstellung grosse Sorgfalt verwendet worden ist.

Auf die Anwendung des Türkischrothöls im Färbebad, sowie zum Präpariren gefärbter Waare werden wir bei den betreffenden Artikeln zuruckkommen.

II. Die Seife in der Färberei.

Die Beschaffenheit der in der Färberei brauchbaren Seife ist von solcher Wichtigkeit und die Anwendung der Seife so häufig, dass wir deren Eigenschaften und ihre Herstellung einer näheren Besprechung an diesem Orte unterziehen wollen. Ein Theil der Cattundruckereien bezieht die Seife vom Fabrikanten, der andere bereitet dieselbe selbst; es mögen nun vor Allem einige Worte über die Untersuchung der Seifen hier Platz finden.

Die für den Cattundruck brauchbaren Seifen dürfen, abgesehen von dem Naphtolartikel und von solcher Waare, welche mit substantiven

Farbstoffen hergestellt ist, weder alkalisch sein, noch überschüssiges Fett enthalten; Ueberschuss an Alkali greift die Farben an, Ueberschuss an Fett erzeugt Flecken in der Waare. Man muss daher die Seife, ehe sie in Verwendung genommen wird, einer genauen Prüfung auf freies Alkali einerseits und auf freies Neutralfett oder Fettsäure andererseits unterziehen.

Will man aber vor Allem ein Urtheil über den Kaufswerth einer Seife gewinnen, so bestimmt man vor Allem ihren Wassergehalt.

Benedikt[1] sagt über die Wasserbestimmung·

Sowohl zur Wasser- als auch zu den anderen Bestimmungen soll die zur Untersuchung bestimmte Probe nicht der Oberfläche der Seife entnommen, sondern aus der Mitte des Stückes herausgeschnitten sein, so dass die an der Luft ausgetrockneten Partien vollständig entfernt sind. Die Seife wird überdies zweckmässig vor dem Zerschneiden in einem Wägefläschchen gewogen, da sie während des Zerkleinerns schon Wasser verliert.

Viele Seifen können nicht direct bei 100° C getrocknet werden, indem sie bei dieser Temperatur in Folge ihres grossen Wassergehaltes schmelzen und sich sodann mit einem Häutchen überkleiden, welches die Wasserdämpfe nicht durchlässt. Als einfachste Methode empfiehlt Benedikt die von Watson Smith,[2] indem er sagt: Am raschesten und für technische Zwecke hinreichend genau kommt man in folgender Weise zum Ziele: 5—10 g der fein zertheilten Probe werden in einem weiten Porzellantiegel auf dem Sandbade mit einer kleinen Flamme erhitzt, wobei man beständig umrührt und die grösseren Klumpen mit einem Glasstabe zerdrückt, dessen Ende mit der Feile gekerbt und rauh gemacht ist. Die Operation dauert meist 20—30 Minuten und ist zu Ende, wenn sich nach Entfernung der Flamme eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte nicht mehr beschlägt. Ein Anbrennen der Seife, welches sich sogleich durch den Geruch zu erkennen geben würde, ist sorgfältig zu vermeiden.

Wie schon oben bemerkt, ist bei der für Dampfwaare bestimmten Seife die Bestimmung des etwa in derselben vorhandenen freien Alkali besonders wichtig, schon das Aussehen der Seifenlösung, wie sie in der Färberei verwendet wird, lässt erkennen, ob freies Alkali vorhanden; ist letzteres der Fall, so wird die Lösung nach dem Erkalten gelatinös und sogar undurchsichtig, blind, während dies bei neutraler Seife in der gleichen Verdünnung nicht auftritt. Zur genauen Untersuchung geht man folgendermassen vor:

Eine gewogene Menge Seife wird in destillirtem Wasser gelöst mit Kochsalz ausgesalzt; die ausgesalzte Seife auf's Filter gebracht, mit concentrirter reiner Kochsalzlösung bis zur vollkommenen Neutralisation ausgewaschen und das Filtrat mit Normalsäure titrirt.[3]

Wichtig ist ferner die Untersuchung auf freies Neutralfett oder Fettsäure.

---

[1] Analyse der Fette und Wachsarten. Benedikt-Ulzer, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1897, 246

[2] Journ. Soc. Dyers & Colourists I. 81.

[3] Benedikt gibt ein Verfahren von Dietrich aus dem Jahre 1887 an, nur salzt dieser zweimal aus. Das hier angegebene Verfahren hat schon im Jahre 1882 mein damaliger Assistent und Mitarbeiter, Albert Steinheil, welcher Fachmann in der Fettbranche war, gebracht.

Auch hier gibt das Aussehen der Seifenlösung einen Merkzeig dadurch, dass eine solche beim Erkalten milchig trübe wird, wenn überschüssiges Fett vorhanden ist. Es kann diese Eigenschaft jedoch keineswegs endgültig genügen und ist es deshalb nöthig, die Seife genauer zu untersuchen. Dies geschieht am besten dadurch, dass man dieselbe in gepulvertem oder gelostem Zustande mit der 8—10fachen Menge Benzin, Petroleumather, Schwefelkohlenstoff oder Aether bis zur Erschopfung schuttelt und durch Verdunsten des Losungsmittel das Fett gewinnt.

Die Seife soll sich in Alkohol lösen; sie wird in einer Platinschale (etwa 1,6 g) über dem Wasserbade gelost, mit verdunnter Salzsaure genau zersetzt, wobei jeder Ueberschuss zu vermeiden ist, da sonst die abgeschiedenen Fettsäuren geschwärzt werden; es wird nun auf dem Wasserbade abgedampft, im Luftbade bei 100° getrocknet und die Fettsäure mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, die Fettsäure bei 100° C getrocknet und gewogen. Das zurückbleibende Chlornatrium wird getrocknet, geglüht, gewogen und hieraus das Natronhydrat berechnet. Bei Gegenwart von schwefelsaurem Natron und andern Salzen ist das Resultat ungenau. Gleichzeitig bestimmt man in einer zweiten Portion das Wasser durch Trocknen bei 120°. Von den erhaltenen Procenten an Fettsäurehydraten werden 3,25% in Abzug gebracht. Diese Ziffer entspricht der Durchschnittszahl des in Talgsäure, Palmitinsäure und Oelsäurehydraten enthaltenen Wassers. Eine andere Bestimmungsweise, wobei zugleich das freie und das an Fettsäure gebundene Alkali bestimmt wird, ist folgende:

Die Seife (ca. 4 g) wird in einem Becherglase, das mit Glasstab vorher tarirt wurde, mit Normalschwefelsäure (30 ccm) zersetzt; die Zersetzung wird durch Einhängen des Becherglases ins Wasserbad bewerkstelligt. Hierauf wird das Ganze mit Wachs (ca. 8 g) versetzt und nach dem Schmelzen erkalten gelassen. Nun wird der aus Fettsäure und Wachs bestehende Kuchen, welcher an dem eingestellten Glasstabe festsitzt, mittelst des letzteren abgehoben, vorsichtig mit destillirtem Wasser abgespült, mit Filtrirpapier abgetrocknet und in dem entleerten, abgespülten und mit Papier abgetrockneten tarirten Becherglas über Schwefelsäure getrocknet; durch Differenz erhält man die Fettsaure.

Die Losung wird mit Normalnatron zurücktitrirt und das Natronhydrat berechnet. Einer alkalischen Seife muss selbstverständlich Fettsäure zugesetzt werden, einer zu fettreichen dagegen Alkali.

Vor Allem muss man, um nicht auf Geradewohl zu arbeiten, nach der nachfolgenden Tabelle von Tünnermann & Perutz die Mengen an Fett und Alkali berechnen, welche zur Bildung einer neutralen Seifenöthig sind.

Grade nach Beaumé	20 Liter enthalten kg Natron	100 Liter der nebenstehenden Lauge verseifen kg Fett
43,0	8,63	416,7
42,5	8,41	406,5
42,0	8,18	395,7
41,0	7,96	385,0
40,5	7,74	374,3

Grade nach Beaumé	20 Liter enthalten kg Natron	100 Liter der nebenstehenden Lauge verseifen kg Fett
39,7	7,53	364,0
39,0	7,31	353,7
38,5	7,10	343,6
38,0	6,89	333,5
37,3	6,69	323,7
36,7	6,50	314,0
36,0	6,30	304,3
35,0	6,08	294,1
34,5	5,90	285,4
34,2	5,75	278,3
34,0	5,70	276,2
33,5	5,52	267,1
33,0	5,33	258,0
32,4	5,16	249,0
31,6	4,97	240,2
31,0	4,79	231,4
30,5	4,61	222,9
30,0	4,43	214,2
29,0	4,26	205,9
28,5	4,09	197,5
28,0	3,92	189,3
27,0	3,74	181,2
26,0	3,56	172,3
25,0	3,38	163,7
24,5	3,21	155,0
23,0	3,03	146,6
22,0	2,88	138,4
21,0	2,70	130,3
20,0	2,53	122,3
19,0	2,37	114,6
18,0	2,21	106,8
17,0	2,05	99,4
16,0	1,91	91,9
15,0	1,75	84,6
13,5	1,59	77,4
12,0	1,46	70,4
11,0	1,31	63,4
10,0	1,17	56,6
9,0	1,03	49,9
7,0	0,89	43,3
6,0	0,76	36,8
5,6	0,63	30,4
4,2	0,50	24,1
3,0	0,37	17,9
2,0	0,25	11,8
1,0	0,13	5,9

Man hatte z. B. gefunden, dass in 100 ccm Seifenlösung 0,365 g unverseiftes Fett vorhanden sind, so wären also im ganzen Quantum von 2000 l 7,3 kg freies Fett. Hat die vorhandene Natronlauge 40,5 Grad Beaumé, so finden wir aus vorstehender Tabelle, dass 374,3 kg Fett von 100 Liter 40,5 grädiger Lauge verseift werden und es brauchen also 7,3 kg Fett 1,95 l Lauge von 40,5° Bé. Umgekehrt, man hätte gefunden, dass in 100 ccm Seifenlösung 0,0365 g überschüssiges Alkali sei, so sind in 2000 l 0,73 kg Alkali. 20 l Lauge von 40,5° Bé enthalten 7,74 kg Natron, somit 1,8863 l 0,730 kg Alkali und müssen also 7,06 kg Fett zugesetzt werden, um eine neutrale Seife zu erzielen. Wird die Lösung einer Seife, welche zuviel Neutralfett enthielt, auf Zusatz der berechneten Menge Alkali beim Erkalten noch nicht hell, so muss das caustische Alkali einer Untersuchung unterzogen werden; dasselbe hat dann voraussichtlich entweder zuviel Kohlensäure aus der Luft angezogen oder enthält sonstige Verunreinigungen. Aus beiden Möglichkeiten erwächst ein Verlust in der Seifenbildung; die Verunreinigungen vermindern eo ipso das Gewicht des Alkali und das kohlensaure Alkali ist dadurch schädlich, dass Neutralfett durch dasselbe nicht oder nur wenig verseift wird. Das kohlensaure Kali wird durch Elaïnsäure angegriffen, es empfiehlt sich aber hiebei, mit starken Laugen zu arbeiten, damit die Kohlensäure in allen Fällen ausgetrieben wird.

Nach folgender Methode habe ich stets gute Resultate erzielt: Man bringt in einem Holzbottich 360 l Wasser mit 69 kg Natronlauge von 36° Bé zum Kochen und gibt unter fortwährendem Umruhren nach und nach 140 kg Elaïnsaure zu, rührt so lange, bis keine Seifenklumpen mehr sichtbar sind, worauf noch weitere 320 l Wasser zugesetzt werden; einstündiges Rühren erzeugt eine gleichmassig klare Lösung.

Die Untersuchung derselben wird in der oben angegebenen Weise ausgeführt; es zeigte sich hiebei trotz genauer Einhaltung der angegebenen Gewichtsverhältnisse doch einige Male Ueberschuss von Fettsäure, so dass Lauge nachgegeben werden musste.

Um dies und insbesondere einen Ueberschuss an Lauge, der bei diesem Verfahren leicht auftreten könnte, zu vermeiden, verseift man am besten mit etwas mehr Lauge, z. B. mit 68,5 kg und neutralisirt dann mit Elaïnsäure.

Im Bulletin de la société industr. de Mulhouse 1882, S. 142 hat Oscar Scheurer einen sehr bemerkenswerthen Artikel über die Elaïnseife und deren Einfluss bei der Avivage der Farben veröffentlicht.

An eine zur Avivage geeignete Seife stellt er die Anforderungen, dass sie ein vollkommenes Weiss im Grunde herstelle und dass sie die Farben lebhaft mache und möglichst wenig beschädige.

Er gelangt daher zu der Ansicht, dass man der Marseiller Seife den Vorzug geben müsse, ohne dass man sich einen klaren Aufschluss über die zwischen den verschiedenen Seifen bestehenden Verschiedenheiten geben könnte.[1]

Griff eine Seife die Farben zu sehr an, hielt man sie für zu alkalisch und doch ergab die Analyse nicht mehr Alkali, als in den Seifen, welche

---

[1] Obwohl die Arbeit schon vor 20 Jahren publicirt ist, will ich sie ihres bedeutenden Interesses halber meinen Lesern nicht vorenthalten, umsomehr, als ich über den Gegenstand Interessanteres nicht finden konnte. Der Herausgeber.

die besten Resultate liefern. Die Elaïnseife vor Allem hatte den Ruf der Alkalität; sie bräunte das Roth, beschädigte das Violet und verdarb das Weiss.[1]

Da die elementare Zusammensetzung der verschiedenen Seifen beinahe die gleiche ist, konnte der Unterschied nur von der Art und Weise der Bindung von Fettsäuren und Basis herruhren.

Scheurer konnte von diesem Gesichtspunkte aus nachweisen, dass die für alkalisch und zur Avivage unbrauchbar gehaltenen Elaïnseifen solche sind, in welchen die Verbindung der Bestandtheile unvollständig ist, dass sie alkalisch sind, weil das Alkali nicht vollständig durch die Fettsäure gesättigt ist und dass es genügt, das Sieden solange fortzusetzen, bis die Verbindung vollkommen eingetreten ist. Und wenn die Elaïnseifen immer alkalischer gewesen sind, als die andern, so kann man ohne Zweifel die Ursache davon der allgemein angenommenen Vorstellung zuschreiben, dass die grosse Affinität der Oelsäuren ein verlängertes Sieden nicht nöthig mache, um eine vollkommene Seife zu erhalten. Nur tritt die vollständige Verbindung von Fettsäure mit Alkali erst nach längerer Zeit ein; es entstehen sicher zu Anfang zwei Seifen, eine saure und eine basische, welche sich nach und nach zur Bildung von neutraler Seife verbinden.

Erhöhung von Temperatur und Druck beschleunigen bedeutend das Eintreten dieser Verbindung und man kann in 2 Stunden bei $1^1/_2$ kg Druck eine bessere Seife erhalten, als bei 12stündigem Sieden bei 100°. Noch muss bemerkt werden, dass in offenen Kochgefässen, deren man sich gewöhnlich bedient, die Temperatur nicht über 95—96° steigt.

Die von Scheurer als Muster genommene weisse Seife von Daumas d'Alléon in Marseille (Marke savon d'olive) gilt als die beste für die Avivage; sie enthält

55% Fettsäure
6% Natron
39% Wasser,

hat also 9,106 Theile Natron auf 100 Theile Fett.

Scheurer hat versucht, mit Elaïn eine Seife zu sieden, welche bei der Anwendung dieselben Resultate gebe, wie die von Daumas und ist nach vielen Versuchen zu folgenden Verhältnissen gelangt:

100	Theile	Elaïn
46	„	Natronlauge 38° Bé
200	„	Wasser.

Es wird zwei Stunden bei einem Druck von $1^1/_2$ kg in einem mit Dampfmantel und Röhren versehenen Antoclaven gekocht.

Diese Seife enthält 10,81 Natronhydrat auf 100 Elaïnsäure (d. i. 1,704 Natronhydrat mehr auf 100 Fett), als die von Daumas; ihr Aussehen ist in kaltem Zustande gelatinös, wie eine starke Leimlösung und die Zähigkeit ist verschwunden.

Scheurer hat ferner nachgewiesen, dass man das Alkali um $^1/_2$—1% vermehren kann, ohne ihre Eigenschaften für das Seifen zu verringern

[1] Dies war bei der nach obiger Angabe hergestellten Elaïnseife keineswegs der Fall. Der Herausgeber.

und rührt dies von oben angeführter Eigenschaft her. Alle diese Versuche sind mit beinahe chemisch reinem Wasser gemacht worden, wie es in Thann ist und Scheurer stellt die Frage, ob die Anwendung von kalkhaltigem Wasser die erzielten Resultate etwa ändern würde.

Nicht unerwähnt will ich schliesslich noch ein Verfahren lassen, welches sich die „Neue Augsburger Kattunfabrik"[1] patentiren liess: Nach diesem Verfahren sollen Phenole, Amine und Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe als Ersatz oder als Zusatz zur Seife beim Waschen und Degummiren in der Färberei und Druckerei der vegetabilischen Faser und an Stelle der Fettbeizen beim Färben und Drucken der Gewebe Verwendung finden. Es hat sich z. B. gezeigt, dass man mit 1 kg roher Carbolsäure in 4000 l Wasser ein besseres Resultat erhält, als mit etwa 16 kg Seife in derselben Menge Flüssigkeit. Das Weiss wird reiner und selbst Gewebe mit vergilbten Fettbeizen werden sofort tadellos, ohne dass dabei etwa zarte Nuancen irgendwie verändert werden.

Ein solcher Erfolg konnte bisher kaum durch das Chloren erzielt werden. Beim Gebrauch von Carbolsäure werden ferner alle in Folge der Bildung von Kalkseife in der Regel sich einstellenden Uebelstände vermieden, abgesehen von der beträchtlichen Billigkeit des neuen Verfahrens. Bei sehr dichten und schweren Stoffen ermöglicht der Gebrauch der Carbolsäure ein Erwärmen auf 75° C, ohne dass Farbstoffe wie Acetinblau, Alizaringelb u. dgl. auf Tanninbeizen ineinander laufen.

Bei der Herstellung gefärbter Beizartikel erhält man ebenfalls durch Anwendung von Phenol an Stelle von Kuhkoth besonders gute Resultate.

Eine andere Art der Anwendung der Carbolsäure ist der Ersatz oder der Zusatz der Fettbeizen. Auch hier erhält man mit einer ganzen Reihe von Farbstoffen, wie Alizarin, Indulin, Tanninfarben ein viel besseres Resultat; das Weiss bleibt reiner und ein Vergilben der Fettbeize ist ausgeschlossen.

Die reinigende Wirkung der Seife[2] ist theils chemischer, theils mechanischer Natur. Die Ansichten über ihre Zersetzung gehen jedoch immer noch auseinander; nach Chevreul zerfallen die Seifen beim Lösen in Wasser, namentlich bei starker Verdünnung einerseits in freie Fettsäuren oder saure fettsaure Salze und andererseits in freies Alkali. Diese Angaben sind durch Krafft mit Stern und Wiglow (Berl. Ber. 1894, 1895), sowie von F. W. Richardsohn (Journ. Soc. Dyers & Colourists 1893, 194) vollständig bestätigt worden und ist dadurch Rotondi's vielfach aufgenommene Anschauung widerlegt, dass die Seifen durch Wasser in saure und in basische fettsaure Salze zerlegt würden. Es sollen nun die durch die gebildete Base gelösten Körper von den ausgeschiedenen sauren Salzen umhüllt und so verhindert werden, sich von Neuem auf die zu reinigenden Stoffe niederzuschlagen.

Es liegt nun nicht im Rahmen des Handbuchs, über diese verschiedenen Arbeiten zu referiren und muss daher auf die angegebenen Werke verwiesen werden, wobei ich noch auf den in Lehne's Färberzeitung 1900, S. 14 mit H. S. gezeichneten Artikel aufmerksam mache.

[1] Lehne's Färberztg., 1897, 278. Französ. Pat.-Schrift No. 263814.
[2] Knecht-Rawson, Handbuch der Färberei 1900, 388.

Bedeutend ist besonders die Verschiedenheit in der Wirkung verschieden concentrirter Seifenbäder und der verschiedenen Temperaturen, sowie die Zeitdauer, welche beim Seifen angewendet wird.

Die grösste Aufmerksamkeit aber erfordert die Wahl des Seifenbades bei den verschiedenen Artikeln, besonders bei vielfarbigen von Roth und Rosa begleiteten Mustern, welche schwere Decker tragen, wie Dunkelblau (Acetin, Alizarin-Blau u. a.), Puce, Mittelmethylenblau, Dunkelgrun, Blauholzschwarz. So darf z. B. ein mit Noir réduit-Decker gedrucktes vielfarbiges Muster, welches mit Roth-Rosa und hellen Illuminationsfarben combinirt ist, nicht mit kalter Seife im Strang behandelt werden, da sich der Noir réduit-Ueberschuss im Seifenbade ablöst, die hellen Begleitfarben trübt und das Weiss grau anfärbt, während eine Passage von $^1/_2$ Minute durch eine Kufe mit 10 g Seife p. l. bei 40° C dem Schwarz nach dem Dämpfen seinen grauen Schimmer nimmt, ohne die erwähnten Uebelstände in den Nebenfarben und im Weiss zu zeigen; die Waare bleibt bei diesem kurzen Seifenbad so lebhaft, dass sie direct appretirt werden kann.

Eine vollständige und vorzugliche Umwälzung haben besonders für Dampffarben die in Band I, S. 125—130 beschriebenen Continue-Breit-Seif- und Waschmaschinen hervorgebracht. Die Art und Weise des Seifens wird bei jedem Artikel angegeben werden.

—

III. Die wichtigeren im Zeugdruck angewendeten organischen Säuren.

I. Essigsäure $C_2H_4O_2$.

Die Essigsäure des Zeugdrucks, wie sie bei der Zersetzung des holzessigsauren Kalkes gewonnen wird, ist in den meisten Fällen eine leicht gelbgefärbte Flüssigkeit von schwach empyreumatischem Geruch, welcher ihr durch Destillation mit wenig Kaliumbichromat leicht genommen werden kann. In den meisten Fällen ihrer Anwendung sind jedoch weder gelbliche Färbung noch empyreumatischer Geruch von irgendwelcher Bedeutung.

Für die gewöhnlichen Zwecke des Zeugdrucks ist eine Essigsäure genügend, in welcher sich keine Mineralsäuren nachweisen lassen und welche beim Verdampfen keinen wesentlichen Rückstand hinterlässt und beinahe in allen Fällen ist eine Säure brauchbar, welche nach der Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Schwefelammonium keine Veränderung erleidet. Es liegt selbstredend im Interesse des Fabrikanten, dass er in vielen Fällen, wo geringe Spuren von Metallsalzen die entstehenden Farblacke nicht beeinträchtigen (z. B. Eisen bei Blauholzschwarz, Kupfer bei Catechu), bei Preisconvenienz eventuell auch eine weniger reine Säure verwenden wird. Soll dagegen die Säure bei der Bereitung solcher Farben dienen, wo auch geringe Spuren von Eisen schädlich wirken, wie beispielsweise bei Alizarinroth und Rosa, bei lichten Methylenblautönen u. a., so ist natürlich an die betreffende

Säure die Anforderung des Fernseins von Metallen sowohl als von Mineralsäuren zu stellen.

Ist auf Zusatz von Barytsalzlösung zur gut verdünnten Essigsäure Trübung oder gar eine Fällung eingetreten, so kann dieselbe entweder von zugesetzten Sulfaten oder von freier Schwefelsäure herrühren. Eine empfindliche Prüfung[1] auf letztere ist folgende: Eine Probe der fraglichen Essigsäure wird mit einem Körnchen Stärke 10 Minuten lang gekocht, worauf man mit Jodlösung versetzt. Tritt keine Bläuung ein, so war Schwefelsäure zugegen, durch welche die Stärke in Zucker verwandelt worden ist. 0,1 % Schwefelsäure kann auf diese Weise noch nachgewiesen werden.

Ist auf Zusatz von salpetersaurem Silber Trübung oder Fallung eingetreten, so kann dieselbe von Chloriden oder von freier Salzsäure herrühren. Zur Nachweisung der letzteren ist eine Probe der Säure zu destilliren und das Destillat mit salpetersaurem Silber zu prüfen.

Eine sehr plumpe Verfälschung der Essigsäure, welche besonders von Händlern bei solchen Fabriken angewendet wird, welche weder Chemiker noch Laboratorien besitzen, ist die mit Chlorcalcium; ein derartiger Fall ist mir vor Jahren in Russ. Polen vorgekommen: 1 l der fraglichen Essigsäure enthielt 6 g Glührückstand, welcher der Analyse nach aus Chlorcalcium bestand. Löst man nun 6 g geschmolzenes Chlorcalcium in 1 l Wasser, so erhält man eine Lösung von ca. 0,8° Bé; die betreffende Säure enthielt nach der Maassanalyse 33,5 % Essigsäurehydrat, anstatt der facturirten 38 %.

Ueberhaupt ist bei jeder Lieferung zu rathen, eine bestimmte Menge einer Mischung aus verschiedenen Fässern, also eine Durchschnittsprobe im Wasserbade abzudampfen und falls ein Rückstand bleibt, denselben bei 120° C zu trocknen und zu wägen.

Witz[2] fand, dass Mineralsäuren eine verdünnte Lösung von Methylviolet in der Farbe verändern, während reine Essigsäure bei einer Verdünnung von 2—4 % keine Veränderung hervorbringt. Bei Gegenwart von 0,2 % Schwefelsäure färbt sich Methylviolet blau, bei 0,5 % blaugrün, bei 1 % intensiv grün.

Salzsäure enthaltende Essigsäure zeigt beim Vorhandensein von 0,1 % Salzsäure mit Violet sofort eine blaue Färbung, bei 0,2 % eine grüne und endlich bei 1 % Salzsäure verschwindet die Färbung des Violet vollständig.

Die Methylvioletlösung enthielt in 100 g Wasser 100 mg des trockenen Farbstoffs und ist in wenigen Tropfen anzuwenden.

Weitere Versuche zeigten auf das Bestimmteste, dass beim Vorhandensein geringerer Mengen freier Mineralsäuren, 0,1—0,05 %, in welchem Falle Methylviolet keine Veränderung mehr hervorbringt, durch Verdampfen der Mischung die oben angeführten Färbungen deutlich bei der Concentration der Flüssigkeit zum Vorschein kommen. Essigsäure, die mit 0,05 % Schwefelsäure versetzt ist, gibt beim Verdampfen bei Gegenwart von Violet die Farbenübergänge von Violet zu Blau, von Blau zu Grün, je nach der Concentration. Zuletzt bleibt ein grünblauer Rükstand, der sich in Wasser mit schmutzig grünblauer Farbe löst.

[1] Dingler's Polyt. Journ. 221, 183.
[2] Dingler's Polyt. Journ. 221, 184 aus Bull. de Rouen.

Analog verhielten sich Essigsäureproben mit 0,1—0,05 % Salzsäure versetzt. Die Verdampfungsprobe gelingt am Besten in der Weise, dass 25 ccm der zu prüfenden Essigsaure mit 2—3 Tropfen Violetlösung vorsichtig direct über der Flamme verdampft werden.

Die gewöhnliche Essigsäure des Handels hat eine Stärke von 6—8° Bé, entsprechend einem Säurehydratgehalte von 31,5—45,5 %.

Tabelle über den Gehalt der Essigsäure an Hydrat bei 15° C von A. C. Oudemans.

% Essigsäurehydrat	Spec Gewicht	% Essigsäurehydrat	Spec. Gewicht	% Essigsäurehydrat	Spec. Gewicht
1	1,0007	18	1,0256	35	1,0470
2	1,0022	19	1,0270	36	1,0481
3	1,0037	20	1,0284	37	1,0492
4	1,0052	21	1,0298	38	1,0502
5	1,0067	22	1,0311	39	1,0513
6	1,0083	23	1,0324	40	1,0523
7	1,0098	24	1,0337	41	1,0533
8	1,0113	25	1,0350	42	1,0543
9	1,0127	26	1,0363	43	1,0552
10	1,0142	27	1,0375	44	1,0562
11	1,0157	28	1,0388	45	1,0571
12	1,0171	29	1,0400	46	1,0580
13	1,0185	30	1,0412	47	1,0589
14	1,0200	31	1,0424	48	1,0598
15	1,0214	32	1,0436	49	1,0607
16	1,0228	33	1,0447	50	1,0615
17	1,0242	34	1,0459		

Was die Anwendung der Essigsäure im Zeugdruck anbelangt, so dient sie, wie wir früher schon gezeigt haben, zur Bereitung der essigsauren Salze der Thonerde, des Eisens, des Chroms, des Kalks u. a. m.; auch das Natriumsalz findet besonders in letzter Zeit in bedeutenden Mengen Verwendung als Verhinderungsmittel der örtlichen Bildung von Anilinschwarz, wie wir später sehen werden.

Eine Hauptanwendung der Essigsäure aber beruht auf ihrer leichten Flüchtigkeit im Dämpfen; sie verhindert vor dem Trocknen der gedruckten Waare die Lackbildung, d. h. die Vereinigung von Mordant mit Farbstoff, sowie bei vielen Anilinfarben die vorzeitige Fällung des Farbstoffes durch das zu seiner Fixation nöthige Tannin.

Die rohe Holzessigsäure, welche zur Zeit der Krappfärberei eine bedeutende Rolle spielte, findet jetzt wohl selten mehr Verwendung; sie zeigte 2 bis $2^1/_2$° Bé, hatte röthlich-braune Färbung und stark empyreumatischen Geruch.

Titrirung der Essigsäure.[1] Zum Titriren der Essigsäure wird

[1] Knecht-Rawson-Loewenthal, Berlin 1900, 1341.

am besten Phenolphtaleïn als Indicator benützt, da diese eine scharfe, selbst in stark gefärbten Flüssigkeiten zweifellose Endreaction liefert, während Lackmus, Methylorange und andere Indicatoren für Essigsäure nicht geeignet sind. — 25 ccm der Probe werden gewogen, auf 500 ccm verdünnt und hievon werden 100 ccm unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Normalnatronlauge titrirt. 1 ccm Normallauge = 0,060 g $C_2H_4O_2$. Ist die Säure sehr stark gefärbt, so kann folgendes von Mohr empfohlene Verfahren dienen: Etwa 5 g der Probe werden mit einem bekannten Gewicht von reinem Calciumcarbonat im Ueberschuss behandelt; die Flüssigkeit wird gekocht und filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und das ungeloste Calciumcarbonat in einem bekannten Ueberschuss von Normalsalpetersäure gelost und mit Normallauge zurücktitrirt.

Scheurer-Kestner schreibt über die Bestimmung des Essigsäuregehalts im Holzessig (Comptes rend. 122, 619), man sollte nicht übersehen, dass dieser Phenole und mehrere Essigsäureäther enthält, vor Allem Methylacetat, dessen Essigsäuregehalt 15 bis 17 % der ganzen Essigsäure im Holzessig ausmacht, er destillirt desshalb den Holzessig uber Phosphorsäure, um die Phenole an sie zu binden und das Methylacetat zu zerlegen.

Für 20 g rohen Holzessig werden 50 g Phosphorsäure vom spec. Gew. 1,116 angewendet und beide im Destillirkolben so lange erhitzt, bis dieser nur wenig Flüssigkeit mehr enthält. Dann wird ein Zusatz von 20 ccm Wasser gegeben und die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Destillat, nachdem der Wasserzusatz ein Mal wiederholt worden ist, keine saure Reaction mehr zeigt. Wird nun das Destillat mit Natronlauge und Phenolphtaleïn titrirt, so ergibt sich ein Säuregehalt, der um 10 % geringer ist, als wenn man ohne Phosphorsäure arbeitet, weil in letzterem Fall der Phenolgehalt ins Destillat übergeht und die Titration fehlerhaft macht. Dasselbe Verfahren gilt auch für die Essigsäurebestimmung im holzessigsauren Eisen und in der holzessigsauren Thonerde.

II. Oxalsäure (Kleesäure, Zuckersäure) $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Diese in der Natur, besonders im Pflanzenreiche in Form von Kalk-, Kali- und Natronsalzen fertig gebildet vorkommende Säure wird fabrikmässig durch Zusammenschmelzen von Sägespähnen mit kaustischen Alkalien hergestellt; sie krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser in farblosen Krystallen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und besitzt von allen organischen Säuren den stärksten sauren Geschmack, ja sie ist manchen Mineralsäuren gegenüber eine stärkere Säure. 1 Theil krystallisirte Oxalsäure löst sich bei 14,5° in 10,46 Theilen Wasser oder in 25 Theilen Alkohol. Durch oxydirende Mittel wird sie leicht in Kohlensäure und Wasser zersetzt, weshalb sie häufig als gutes Reductionsmittel Anwendung findet; viele Metalloxyde werden durch sie energisch reducirt, so Bleisuperoxyd zu Oxyd; Uranoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, in der Wärme zu Oxydul, Chromsäure zu Chromoxyd. Auf letzterer Reaction beruht ihre Anwendung im Aetzbade, welches mit Indigo glattgefärbte, auszuätzende Waare erhält; es ist hier an den auszuätzenden

Stellen passend verdicktes neutrales Alkalichromat aufgedruckt, das eventuell auch mit säureechten Albuminfarben gemischt ist. In dem dem Druck folgenden heissen Zersetzungsbade befindet sich neben Schwefelsaure die Oxalsäure zu dem Zwecke, in Lösung gehende Chromsäure sofort zu Chromoxyd zu reduciren und die nicht bedruckten Stellen des Indigoblau vor der zerstörenden Einwirkung der freien Chromsäure zu schützen.

Weitere Anwendungen findet die Oxalsäure, wie wir Band I, S. 188, gesehen haben, im Dampfblau, wo sie die Aufgabe hat, im Vereine mit Weinsäure die das Blau bildende Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure in Freiheit zu setzen; ferner zur Bereitung von oxalsaurem Zinnoxyd (s. bei Zinn).

Auch wird sie in vereinzelten Fällen bei der Fixation von Anilindampffarben, wo sie gerade wie Essigsäure oder Weinsäure die vorzeitige Fällung des Farbstoffes durch das Tannin verhindert, verwendet.

Bei der Anwendung der Oxalsäure zu Dampffarben hat man jedoch mit grosser Vorsicht zu Werke zu gehen, da sie, wie schon oben bemerkt, die stärkste organische Säure ist und sehr leicht die Faser angreift. In vielen Fällen muss man sich gegen ihre Einwirkung auf die Faser vor dem Dämpfen mit einer Passage durch gasförmiges Ammoniak behelfen, wie wir dies im Band I, S. 111, beschrieben haben; es wird dann die Säure durch das Ammoniak neutralisirt und dadurch die Einwirkung derselben auf die Faser abgeschwächt.

Bei allen Anwendungen muss berucksichtigt werden, dass Oxalsäure ein heftiges Gift ist; das beste Gegenmittel dagegen ist fein geschlemmte Kreide.

Die Oxalsäure soll sich in heissem destillirtem Wasser ohne Rückstand lösen und auf Platinblech erhitzt, keinen Rückstand hinterlassen; ihre Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden.

Die quantitative Bestimmung erfolgt am einfachsten durch Titriren mit Normalalkali und soll eine gute Säure des Handels 99 % enthalten.

III. Weinsäure $C_4H_6O_6$

besitzt mehrere Modificationen, technische Bedeutung hat aber nur die rechtsdrehende sog. Rechtsweinsaure, welche im Handel in Form spiessiger Krystalle vorkommt; sie wird fabrikmässig aus Weinstein gewonnen und krystallisirt in grossen farblosen monoklinen Prismen. Nach Gerlach löst sich 1 Theil in 1,72 Th. Wasser von 15°, nach der Pharmac. Germ. in 0,8 Th. 1 Th. Weinsäure löst sich ferner in 2 Th. Alkohol bei 15° C; nach der Pharmac. Germ. in 2,5 Th. (oder besser 2,75 Th.) eines 90 %igen Alkohols. Die Lösung schmeckt sauer, schimmelt beim Aufbewahren leicht, behält aber trotzdem ihren ursprünglichen Säuregehalt.

Die spiessig krystallisirte Säure kommt im Handel in genügender Reinheit vor und zeigt meist blos qualitativ nachweisbare Verunreinigungen von Eisen, Kalk, Kupfer, Blei, Schwefelsäure (in Form von Gyps), welche von der Fabrikation der Weinsäure herrühren; sie werden auf bekannte Weise nachgewiesen, Kali durch Verbrennen der Weinsäure auf Platinblech, wobei kein alkalisch reagirender Rückstand hinterbleiben

darf, und Gyps durch seine Ausscheidung aus alkoholischer Lösung mittelst des doppelten Quantums an Aether.

Gefälscht wird (in seltenen Fällen) die Weinsäure mit Bisulfat, auch mit Alaunkrystallen; diese werden aber schon leicht an der trüben Lösung erkannt, die in Folge der Abscheidung von Weinstein (saurem weinsaurem Kali oder Ammoniak, je nachdem Kali- oder Ammoniakalaun verwendet wurde) entsteht, ferner an der starken Schwefelsäurereaction mittelst Chlorbarium und endlich an dem Rückstande nach dem Veraschen, der in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak den bekannten gallertartigen Niederschlag der Thonerde gibt.

Hat die dergestalt ausgeführte qualitative Analyse nur geringe Spuren fremder Körper gezeigt, so ist eine quantitative Bestimmung unnöthig und die Säure nicht zu beanstanden.

Die Weinsäure findet ebenso wie die Oxalsäure Verwendung beim Dampfblau, ferner zur Darstellung von weinsaurem Chromoxyd-Kali, sowie als Aetzmittel auf Bister (Bd. I, S. 213), auch zur Bereitung von weinsaurem Anilin zu Anilinschwarz; ihre bedeutendste Anwendung findet sie aber bei der Bereitung von Anilindampffarben, wo sie wie andere organische Säuren die vorzeitige Bildung von Farblacken in der Druckfarbe vor dem Druck, wie auf der Faser vor dem Dämpfen zu verhindern hat. In manchen Fällen verwendet man mit Vortheil die aus ihr hergestellte

Aethylweinsäure.

Diese findet hauptsächlich bei in Alkohol löslichen Farbstoffen Verwendung; sie zerfällt durch Hitze in Weinsäure und Aethylalkohol, welcher dann lösend auf den Farbstoff einwirkt und sein Eindringen in die Faser erleichtert.

Man stellt sie auf folgende Weise dar: Gleiche Theile pulverisirte, scharf getrocknete Weinsäure und absoluter Alkohol werden bei 60—70° C solange unter gutem Umrühren digerirt, bis eine vollkommene Lösung eingetreten ist und eine mit Wasser verdünnte Probe mit Chlorbarium keine Fällung mehr gibt; sie kann auch durch Methylweinsäure ersetzt werden.

IV. Citronensäure $C_6H_8O_7 + H_2O$

wird aus dem Safte der Citrone gewonnen und kommt in grossen durchsichtigen rhombischen Prismen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten, in den Handel; an der Luft verwittert sie leicht und gibt bei 100° ihr Krystallwasser vollständig ab. 1 Theil löst sich in 0,75 Theilen kaltem oder in 0,5 Theilen heissem Wasser; auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Die wässerige Lösung besitzt einen angenehmen sauren Geschmack.

Ausser der krystallisirten Citronensäure kommt der eingedickte Saft der Citronen in den Handel; er hat dunkelbraune Farbe, angenehmen Geruch und gewöhnlich eine Stärke von 27—28° Bé.

Die Citronensäure ist eine starke Säure, ihre Alkalisalze bilden mit Metallsalzen leicht lösliche Doppelsalze; Eisenoxyd und Thonerde werden durch Ammoniak aus diesen Doppelsalzen nicht gefällt und eben auf

dieser leichten Löslichkeit sowohl der Doppelsalze, als der einfach citronensauren Salze des Eisens und der Thonerde beruht die Anwendung der Citronensäure und ihrer Salze zu Reserven und zu Enlevagen. Im ersten Falle wird eine Lösung von citronensaurem Natron oder Citronensäure passend verdickt aufgedruckt und nach dem Trocknen mit Thonerde- oder Eisenmordant oder der Mischung beider oder aber mit verschiedenen Druckfarben, welche Metallmordants zur Fixation enthalten, überdruckt; oder auch mit Oxydationsfarben, welche behufs Oxydation Kupfersalze u. a. enthalten (z. B. Catechu, Anilinschwarz). An allen den Stellen, wo Eisen-, Thonerde- oder Kupfersalze mit der Citronensäure oder dem citronensauren Natron, welche im Ueberschusse vorhanden sind, zusammentreffen, bildet sich die leicht lösliche citronensaure Verbindung, im Falle der Anwendung der Citronensäure allein das Citrat, im Falle der Anwendung des citronensauren Natrons als leicht lösliches Doppelsalz. In der darauffolgenden Oxydation oder dem Dämpfen ist wegen der Nichtflüchtigkeit der Citronensäure eine Fixation der Metalloxyde ausgeschlossen und in den nachfolgenden Operationen gehen also diese citronensauren Salze in Lösung, gleichviel welche Fixationsmittel für die übrigen Mordants angewendet werden, denn weder arsensaure, noch phosphorsaure, noch kieselsaure Salze fällen die Metalloxyde aus der citronensauren Verbindung. Es findet sich also an den mit der Reservage bedruckten Stellen kein Metalloxyd, resp. Mordant und müssen daher nach Beendigung aller Operationen die betreffenden Stellen weiss erscheinen.

Im zweiten Falle, wo die Citronensäure als Enlevage dienen soll, klotzt man die Gewebe erst mit Thonerde- oder Eisenmordant oder einer Mischung beider, trocknet in der Hotflue, worauf die Enlevage aufgedruckt wird. In diesem Falle combinirt man die Citronensäure mit Schwefelsäure in Form von Natriumbisulfat, da erstere allein die beim Trocknen in der Mansarde theilweise schon gefällten Metalloxyde nicht mehr vollständig löst und daher die gewünschten Zeichnungen undeutlich erscheinen würden.

Die Anwendung der Citronensäure als Reservage wurde Bd. I, S. 170 u. ff. unter Albuminfarben, S. 208 unter Eisenchamois, S. 209 als Enlevage auf Chamois und auf Manganbister S. 213 u. ff. gezeigt.

Die Verunreinigungen der technischen Citronensäure sind dieselben wie bei der Weinsäure, also Eisen, Schwefelsäure (in Form von Gyps), Kalk etc. und werden auf dieselbe Weise nachgewiesen wie dort.

Verfälscht kann die Citronensäure[1] sein mit Oxalsäure oder Weinsäure. Die Citronensäure unterscheidet sich wesentlich von der Weinsäure und Oxalsäure durch die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Kalk- und Bleisalze. Durch Zusatz von Kalkwasser wird nämlich eine Lösung der Citronensäure in der Kälte nicht getrübt, während Oxalsäure oder Weinsäure sich als schwere Kalksalze abscheiden; erst beim Kochen scheidet sich citronensaurer Kalk ab, weil dieser in Wasser fast unlöslich ist; auch entwickelt Citronensäure zum Unterschiede von Weinsäure beim Verkohlen keinen Caramelgeruch. Fügt man einer 33,3%igen Lösung der fraglichen Citronensäure eine weingeistige Lösung von essigsaurem Kali zu, so fällt bei Anwesenheit von Weinsäure Weinstein (saures

[1] Hager, Commentar zur Pharm. Germ. Bd. I, pag. 91.

weinsaures Kali) aus, man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Alkohol aus und bestimmt den Weinstein maassanalytisch. Es sind Verfälschungen durch Weinsäure bis zu 50% vorgekommen.

Eine weitere Reaction, um Weinsäure neben Citronensaure nachzuweisen, ist folgende: Man kocht die zu untersuchende Saure mit Eisenhydroxyd im Ueberschuss, filtrirt ab und dampft die gelblichrothe Flussigkeit bis zur Syrupdicke ein; bei Abwesenheit von Weinsäure bleibt die Losung schon dunkelroth und klar, bei Gegenwart von Weinsäure aber scheidet sich das weinsaure Eisen als pulveriger Niederschlag ab.

Eine hochst einfache Methode hat Th. Pusch[1] angegeben· 1 g Citronensäure wird mit 1 g reiner Schwefelsäure in einem trockenen Reagircylinder ubergossen, der letztere in eine Klammer gespannt und in ein mit Wasser gefülltes Becherglas hineingehängt, darauf das Wasser fast bis zum Kochen erhitzt und bei dieser Temperatur eine Stunde erhalten. Die Saure löst sich unter Gasentwicklung und Schäumen zu einer citronengelben Flüssigkeit und andert, falls sie rein war, diese Farbe innerhalb einer Stunde nicht, enthielt sie aber nur 0,5% Weinsaure, so verändert die Anfangs citronengelbe Flüssigkeit allmahlig ihre Farbe und erscheint schon nach 25—30 Minuten bräunlich, nach einer Stunde rothbraun. Selbstverständlich dürfen die zu dieser Probe verwendeteu Krystalle keine Holz- oder Papierstuckchen u. dgl. enthalten.

Um auf Oxalsäure zu prufen, löst man eine Probe der Saure in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt mit Chlorcalcium; eine Trübung erfolgt sofort, wenn eine Beimischung von Oxalsaure stattgefunden hat.

V. Milchsäure $C_3H_6O_3$[2]

bildet sich durch die sog. Milchsäure-Gahrung verschiedener Zuckerarten in Gegenwart von Eiweisskorpern, besonders von Casein und Pflanzeneiweiss und ist in saurer Milch enthalten; sie wird auch als Aethylidenmilchsaure oder ihrer Constitution entsprechend als Alpha-Oxypropionsaure bezeichnet.

Die Gahrungsmilchsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht loslichen Syrup und ist optisch inaktiv; in reinem Zustande ist sie wenig bekannt. In kleinen Mengen unter 15 mm Druck destillirt, siedet sie grosstentheils unzersetzt bei 122° und die ubergehende Saure von 99% erstarrt bei guter Abkühlung zu einer harten Krystallmasse, welche bei 18° schmilzt. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, bildet sie das Anhydrit Lactid $C_6H_8O_4$, welches mit Wasser wieder Milchsäure bildet, und andere Zersetzungsproducte. Mit Wasserdampfen ist sie etwas flüchtig. Sie mischt sich mit Wasser und mit Alkohol in jedem Verhältniss, ist hingegen in Aether wenig loslich.

Die käufliche Milchsäure bildet einen weingelben bis braunen Syrup von 1,178 spec. Gew. (und höher) bei 15° C, welcher 50 Gew.-Proc. reine Milchsäure enthalten soll; dieselbe ist durch Schwefelsäure, Zucker, Dextrin, Eisen u. a. Stoffe verunreinigt.

Die Firma C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh. hat sich

[1] Archiv der Pharm. 222, 815.
[2] Knecht-Rawson-Loewenthal, Berlin 1900, 323.

der Fabrikation von Milchsäure und deren Salze besonders angenommen und wir werden später beim Antimon näher darauf zurückkommen; sie liefert eine Milchsäure von 70 Gew.-Proc. Milchsäure ist eine schwache einbasische Säure, sie bildet angeblich ausser den neutralen auch saure Salze; ihre Salze sind meist in siedendem, auch in kaltem Wasser löslich, schwer in Alkohol und nicht in Aether. Die Alkali-Lactate sind zerfliesslich, Calciumlactat $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ löst sich in 9,5 Th. kalten Wassers. Zinklactat $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, aber fast gar nicht in Alkohol löslich. Auch mit den übrigen Metallen bildet die Milchsäure Salze. Mit den Erdalkalien bildet sie krystallisirte Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung genau sauren Salzen entsprechen, obwohl sie doch eine einbasische Säure ist, z. B. doppeltmilchsauren Kalk $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3$. Demgemäss soll auch ein saures Kalisalz, Lactolin genannt, $KC_3H_5O_3 + C_3H_6O_3$ existiren, welches von C. H. Boehringer Sohn in Lösung von 50 und 73,5% Stärke (desgl. als Lactolin A und B die sauren Natron- und Ammonsalze) für Beizzwecke in den Handel gebracht wird; es dient in der Wollfärberei.

Von milchsauren Salzen finden besonders Anwendung das schon erwähnte Antimonin und zwar als Weissreserve unter basische Farbstoffe, in neuerer Zeit aber besonders an Stelle der bisher angewendeten Antimonsalze im Fixationsbad für die Tanninfarben; es soll hier trotz seines verhältnissmässig niedrigen Gehaltes an Antimonoxyd vortheilhafter wirken, als andere Antimonverbindungen, weil das darin befindliche Antimonoxyd vollständig aus dem Bade ausgezogen wird, was bei andern Antimonverbindungen nicht der Fall ist. Weiter finden Verwendungen das milchsaure Zink, Thonerdenatron und das Zinn, ja sogar milchsaures Anilin zu Oxydationsschwarz; wir werden später darauf zurückkommen. Die ersten Versuche zur Verwendung von Milchsäure machte Ferd. Oswald[1] für den Druck von Alizarinroth; beim Vergleich mit einer Farbe ohne Milchsäure ergab diese ein trübes Roth, die mit Milchsäure aber ein schönes lebhaftes Roth. Wie bei Alizarinroth lässt sich Milchsäure auch bei anderen Alizarinfarben, wie Alizarinorange, Alizarinbordeaux u. a. anwenden. Die von Oswald verwendete Mischung von drei verschiedenen Lactaten (Aluminium, Calcium, Zinn) lassen sich auch für Klotzfarben verwenden; man pflascht mit Oel und Alizarin (mit oder ohne Ammoniak) und trocknet, worauf man mit der Mischung der Lactate klotzt, trocknet und dämpft. Interessant ist auch das Chromlactat, welches man aus Alkalibichromat und Milchsäure oder vortheilhafter aus Chromoxyd und Milchsäure erhält. Alizarinfarben drucken sich gut mit Chromlactat, die erhaltenen Nuancen sind lebhafter als die mit essigsaurem oder salpeteressigsaurem Chrom erhaltenen. Besonders zweckmässig ist die Verwendung der Milchsäure beim Drucken von Indulinen. Zinnoxydullactat eignet sich seiner reducirenden Eigenschaften wegen zum Aetzen directfärbender Farbstoffe. Man mischt eine Paste aus 100 g Zinnoxydul und 100 g Milchsäure mit Stärke und druckt. Der Druckfarbe kann man gewisse Farbstoffe zusetzen, um gefärbte Reserven zu erhalten; man nimmt z. B.

---

[1] Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse, September-October 1900, 843—846. — Lehne's Färberztg. 1901, S. 98.

200 bis 400 g Paste
800 „ 600 „ Verdickung
25 „ Farbstoff (Thioflavin T, Brillantgrün, Violet, Rhodamin u. s. w.)
50 „ Tannin 1:1.

Für weisse Aetzmuster druckt man eine entsprechend zusammengesetzte Paste mit etwa 25 g Zinnsalz im Liter Farbe auf. Milchsäure lässt sich auch zur Herstellung saurer Stärkeverdickung anwenden. Man kocht einen Kleister aus 100 bis 200 g Stärke pro Liter, setzt in der Wärme 25 bis 50 g Milchsäure pro Kilo zu und kühlt ab. Der Kleister ist sehr dick, druckt sich gut und gibt sehr lebhafte Farben.

Zinklactat ist nach dem „Textil Recorder"[1] an Stelle der Antimonverbindungen zur Fixation basischer Farbstoffe versucht worden. Es wurde gefunden, dass bei Verwendung von milchsaurem Zink, das Zink fast quantitativ auf der Faser niedergeschlagen wurde, allein die erhaltenen Färbungen waren nicht so echt, wie solche auf Tannin-Brechweinsteinbeize. Jedenfalls aber steht das milchsaure Zink dem Antimonin bedeutend nach. Noch ist ein sehr wichtiges Verfahren, welches sich die Bad. Anilin- und Sodafabrik patentiren liess,[2] anzuführen, nämlich ein Verfahren zur Darstellung von Farbstofflösungen für die Bereitung von Druckfarben aus neutralen und basischen Theerfarbstoffen und Milchsäure; es besteht darin, dass man anstatt mit Milchsäure selbst concentrirte Lösungen neutraler und basischer Theerfarbstoffe aus den Gruppen der Azofarbstoffe Thriphenylmethanfarbstoffe, Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe, Thiazine und Azine mittelst Milchsäureäther bereitet. Der Milchsäureäthyläther wird nach der Vorschrift von Wislicenus (Annalen 125, 28) dargestellt. Milchsäure wird in einer Retorte auf 170 bis 180° C erhitzt und alsdann Dampf von absolutem Alkohol eingeleitet, wobei in die Vorlage Wasser, der Aethyläther und etwas Milchsäure übergehen. Durch Rectification des Destillates wird der Aether rein gewonnen; sein Siedepunkt ist 155° C. Die Milchsäureäther sollen in noch höherem Maasse als die Milchsäure selbst zum Lösen schwer löslicher Farbstoffe geeignet sein.

Nach Alcime und Henri Sinan[3] werden tanninhaltige Extracte durch Zusatz einer geringen Menge von Milchsäure, rein oder in Form irgend einer Verbindung, zu dem 60—80° C warmen Extract geklärt und entfärbt.

Die Werthbestimmung[4] der technischen Milchsäure geschieht auf folgende Weise.

1. Bestimmung des Säuregehalts nach Gewichts-Procenten. Man stelle eine Milchsäurelösung von 100 g im Liter her und titrire 10 ccm = 1 g Milchsäure mit Normalkalilauge.

2. Die Bestimmung nach Volum-Procenten erfolgt durch Titriren auf dieselbe Weise, nur dass man an Stelle von 100 g ebenso viele ccm im Liter anwendet und 10 ccm titrirt, welche 1 ccm concentrirter Milchsäure entsprechen.

[1] Lehne's Färberztg. 1897, 58.
[2] D. R.-P. 101273, Zus. z Pat. 95828.
[3] Franz. Pat. 290159, 21. Juni 1899.
[4] Lehne's Färberztg. 1895/96, 492.

3. Bestimmung von Schwefelsäure.

10 g Milchsäure werden mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure gut angesäuert, gekocht und heiss mit Chlorbariumlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; man lässt absetzen, filtrirt, der Niederschlag wird gut ausgewaschen, getrocknet (event. geglüht) und die Schwefelsäure gewichtsanalytisch als Bariumsulfat bestimmt. Die gefundene Menge Schwefelsäure ist von dem obigen Gehalt an Säure in Gewichts-Procenten abzuziehen.

4) Für allgemeine Prüfung auf Schwefelsäure gelten folgende Merkmale. Eine gute Milchsäure gibt mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbariumlösung versetzt, nur eine Trübung oder schwachen Niederschlag. Ein starker weisser Niederschlag, der grössere Procentsätze von Schwefelsäure anzeigt, wäre als Fälschung zu betrachten. Ausser Schwefelsäure kann an anorganischen Verunreinigungen die betreffende Milchsäure noch enthalten, die schädlich wirken können:

Eisen und Arsen; jenes mit Ferrocyankali, Arsen mit Schwefelwasserstoff leicht in bekannter Weise zu bestimmen.

Von anderen Verunreinigungen enthält die Milchsäure gewöhnlich noch Zuckerstoff; schlechte Säuren sind hievon ganz dunkel gefärbt. Eine gute technische Milchsäure soll, den äusseren Merkmalen nach in dünnen Schichten weissgelb aussehen (nicht dunkelbraun oder sogar schwarzbraun), sich im Wasser ganz klar ohne jede Trübung auflösen und nur schwachen Geruch zeigen.

VI. Laevulinsäure $C_5H_8O_3$ [1]

wird durch Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker, Fruchtzucker (Laevulose), Cellulose, Stärke und andere Kohlenhydrate gewonnen, sie bildet blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 33° und Siedepunkt 239° und ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol; sie ist einbasisch.

Zur Zeit wird sie nur wenig im Zeugdruck gebraucht; ihre Anwendung wurde den Farbwerken Höchst als Lösungsmittel für Indulin patentirt (D.R.-P. 34515).

VII. Tannin $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O$ (Gerbsäure).

Das Tannin (Gallusgerbsäure) wurde durch Condensation von 2 Mol. Gallussäure gewonnen und kann auch in Gallussäure gespalten werden; sie ist demnach „Digallussäure“: $2\ C_7H_6O_5 - H_2O = C_{14}H_{10}O_9$. Sie ist eine schwache einbasische Säure.

Das im Zeugdruck verwendete Tannin ist ein amorphes gelbliches Pulver von höchst adstringirendem Geschmack; in reinem Zustande gibt es mit 5—10 Th. Wasser eine vollkommen klare Lösung, löst sich in ca 6 Th. Glycerin, auch in 3—4 Th. 96%igem, weniger in wasserfreiem Weingeist. Leicht und vollständig löst sich Tannin in alkoholhaltigem Aether; je klarer diese Lösungen sind, um so reiner ist das Tannin. In wasser- und weingeistfreiem Aether löst es sich nur in Spuren auf,

[1] Knecht-Rawson-Löwenthal, Berlin 1900, 824.

in ätherischen Oelen (mit Ausnahme des Bittermandelöls), in Fetten und fetten Oelen, Benzol, Petroleumbenzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist Tannin unlöslich.

Lösungen von Eisenoxydsalzen erzeugen in den wässrigen Lösungen der Gerbsäure blauschwarze Niederschläge, Mineralsäuren und Salze fällen das Tannin aus nicht zu verdünnten Lösungen; beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt das Tannin in Gallussäure. Letztere entsteht auch aus dem Tannin, wenn dessen wässrige Lösungen einem Gährungsprocess ausgesetzt werden.

Um wässrige Lösungen des Tannins vor Schimmelbildung und Zersetzung zu bewahren, was z. B. in der Färberei von Wichtigkeit ist, gibt man denselben einen geringen Zusatz von Carbolsäure. Man löst 10 g Carbolsäure in 90 ccm Alkohol von 94%; von der erhaltenen Lösung setzt man der aufzubewahrenden Gerbsäureflüssigkeit auf je 10 l 3 Tropfen zu, dies schadet in keinem Falle der Anwendung und verhindert die allzuschnelle Umsetzung des Tannins.

Das pulverförmige Tannin[1] geht beim Trocknen theilweise in Gallussäure über, ist sehr hygroskopisch und bildet deshalb gern feste Klumpen, welche sein Auflösen erschweren. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat die chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering in Berlin, ein durch Patent geschütztes Verfahren s. Z. angewendet, um ein krystallinisch aussehendes Präparat herzustellen:

Eine wässrig-alkoholische oder -ätherische Lösung des Tannins wird, nachdem sie im Vacuum soweit eingedickt ist, dass sie sich nach dem Erkalten brechen lässt, in einen doppelwandigen mit Dampf geheizten Kessel gebracht, dessen Boden mit feinen Löchern versehen ist, so dass das erweichte Tannin austritt. Die so gebildeten Tanninfäden fallen auf rasch rotirende Holz- oder Metallcylinder, welche etwa 5 Meter tiefer aufgestellt sind und von denen man das fertige Präparat abnimmt und zerkleinert. Die so erhaltenen spröden, goldglänzenden Nadeln sind nicht hygroskopisch, ballen nicht zusammen, lösen sich leicht und klar auf und enthalten keine Zersetzungsproducte.

Gerbsäure treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus, fällt die meisten Metallsalze und bildet mit den Metalloxyden die gerbsauren Salze, wie z. B. des Antimons, des Zinks und des Zinns, darauf beruht eben seine Anwendung zur Fixation der Anilinfarbstoffe.

Juste Köchlin[2] veröffentlicht sehr interessante praktische Versuche über die Anwendung des Tannins; es wirkt als Beize gegenüber den Farbstoffen basischer Natur, indem es mit denselben unlösliche Verbindungen bildet. Diese Eigenschaften zeigen selbst noch die unlöslichen Metalltanate, welche den Vortheil haben, sich in einem Ueberschuss des Tannins nicht zu lösen; die einfachen metallfreien Farblacke des Tannins können sich in einem Ueberschuss des Tannins selbst lösen und hieraus ergibt sich die Schwierigkeit der Fällung der tanningebeizten Faser ohne Mitwirkung eines Metalloxydes. Das Tannin kann in unlösliche Metallsalze verwandelt werden durch weinsaures oder oxalsaures Antimonoxyd-Kali, holzessigsaures Eisen, neutralisirten Alaun, verdünntes Zinnchlorid, Bleiessig, Leimlösung, chromsaures Kali u. a.

---

[1] Dingler's polyt. Journal, Bd 237, pag. 480

[2] Bull. de Mulhouse 1881, pag. 438. Wagner's Jahresberichte 1882, pag. 905.

Um die unloslichsten Tanninlacke der folgenden Farbstoffe zu erzeugen, braucht es auf 4 Theile Fuchsin 5 Theile Tannin, 2 Theile Sodakrystalle, auf 4 Theile Anilinviolet 5 Theile Tannin, und dasselbe Verhaltniss fur Malachitgrun, auf 4 Theile Methylgrün 10 Theile Tannin und 4 Theile Sodakrystalle, auf 4 Theile Methylenblau 5 Theile Tannin und 4 Theile Brechweinstein. Mit seinem fünffachen Gewicht Tannin bildet das Methylenblau eine losliche Verbindung; zur Fällung des Tannins durch Brechweinstein erfordern 5 Theile Tannin 1 Theil Brechweinstein und 1 Theil Sodakrystalle.

Diese Zahlen, giltig fur die Herstellung der vollständigsten Farblacke, sind es nicht mehr fur die Zusammensetzung der Dampffarben. Bei den letzteren spielen Faser- und Verdickungsmittel eine Rolle, indem sie ebensogut Tannin zurückhalten konnen, wie die Farbstoffe. Die Menge der Gerbsäure muss also verstärkt werden und ist hierauf namentlich Rucksicht zu nehmen beim Coupiren der Farben, wie wir nachher sehen werden. Fur Dampffarben nimmt man gewöhnlich doppelt so viel Tannin, als Fuchsin oder Violet, dreifach so viel, als Grün und selbst vierfach so viel, als Methylenblau. Diese Farben enthalten ausserdem Essigsäure oder Weinsäure, um eine Bildung von Farblack vor dem Dampfen zu verhindern.

Dass alle diese Tanninfarben durch die Passage durch Antimon-Salze seifenecht werden, ist langst bekannt; ebenso ergab sich hiebei, dass, wenn dunkle Farben abgelichtet (coupirt) werden sollen, bei blosser Starkeverdickung eine um circa 50 % hellere Nuance entsteht, als wenn man zur Verdünnung der Druckfarbe eine verdickte Tanninlösung anwendet. In dieselbe muss aber gleichzeitig ein genügendes Quantum Essigsäure gegeben werden, da sonst durch die Verdünnung der in der Tanninfarbe befindlichen Essigsaure das Gesammtquantum derselben derart herabgedrückt wird, dass es zur Verhinderung der Farbstoffallung nicht mehr genugt.

Tanninverdickung.

10 l Verdickung M (Band I, S. 75)
1 kg Tannin
3 l Essigsäure 7° Bé

werden auf 50° erwarmt bis zur vollständigen Losung des Tannins und dann kalt gerührt. Vorzüglich eignet sich statt der essigsauren Tanninlösung als Zusatz zu Anilindampffarben das

Tannin-Glycerin.

24 kg Tannin werden in
24 l Wasser und
4 „ Essigsäure 8° Bé gelöst, heiss
8 „ Glycerin II[a] und in der Kälte
3 „ denaturirter Alkohol zugesetzt.

Fixirt man auf dem Gewebe Thonerde- oder Eisenmordant und färbt in Alizarin aus, so entsteht mit Thonerde ein rother, mit Eisen aber je nach der Concentration der angewendeten Eisenlösung ein vio-

letter oder schwarzer Lack; setzt man in diesem Falle an Stelle des Alizarins das Tannin, so entstehen im Färben gerbsaure Salze von Thonerde und Eisen, welche die Eigenschaft besitzen, Anilinfarbstoffe aus Farbbädern anzuziehen. Man ist auf diese Weise im Stande, eine grosse Anzahl von Modeartikeln herzustellen; auf dieselbe Weise kann man das Gewebe mit Eisen- oder Thonerdemordant oder einem Gemenge beider klotzen und dann mit der Band I, S. 209 angeführten Weissbeize M oder Sm irgendwelche Figuren ausätzen und die Waare nach erfolgter Oxydation und Degummirung in einem Gemenge von Tannin und Leim behandeln. Der Leim schutzt das Weiss der Stücke, man gibt hiebei beide Ingredienzien dem Farbbade nach und nach in dem Maasse zu, wie die Absorption fortschreitet; es ist dies nothig zur Verhinderung einer Fällung, wie sie bei Anwendung concentrirter Gemenge von Leim und Tannin nothwendigerweise eintreten wurde. Durch Seifen der so behandelten Stücke bei 60° wird das Tannin von den nichtgebeizten Stellen abgezogen und es kann hierauf zum Farben mit Anilinfarben geschritten werden: Man kann auch direct Gemenge von Tannin und Beize aufdrucken, dämpfen, waschen und färben, z. B. 1 l Gummiwasser, 150 g Weinsäure, 250 g Tannin, 1 l essigsaure Thonerde 16° Bé.

Auf die Verwendung des Tannin zu Reserven unter Azofarben, sowie zu dem Aetzartikel mit Natronhydrat werden wir später zurückkommen.

Das Tannin des Handels ist vielfachen Verfalschungen ausgesetzt; T. Malen hat deutsche und englische Fabrikate untersucht, in welchen der Gehalt an Gerbsaure von 54 bis 89% differirte. Die gewohnliche Verfälschung geschieht mit Dextrin oder Kartoffelstärke; die mehr oder minder klare Löslichkeit sowohl im Wasser, wie in einer Mischung gleicher Vol. Aether und Alkohol ist für die Güte des Tannins bestimmend.

Reines Tannin lóst sich in Wasser, wie auch in Alkohol von 96% vollkommen klar; in der alkoholischen Losung darf durch Zusatz eines halben Volums Aether eine kaum merkliche Trübung, keineswegs aber eine flockige Abscheidung eintreten. Trübe Losung in Alkohol verrath beigemischte Salze, Milchzucker, Stärke u. dgl.; durch Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung werden Dextrin, Zucker, Extractivstoffe etc. abgeschieden.

Die Löslichkeit der Gerbsäure[1] in Wasser ist keine gleich kräftige; ein Mal geht sie langsamer, das andere Mal schneller vor sich. Dieser Umstand beruht in dem geringeren oder grösseren Gehalt an Digallussäureanhydrid, welches aus der Zersetzung des Digallussäure-Aethyläthers resultirt und von der geringeren oder stärkeren Einwirkung der Wärme beim Trocknen des Tannins abhängt.

Reines Tannin hinterlässt beim Einäschern nur geringe Mengen Asche; ein technisches Tannin, welches mehr als 3% Asche und 9% Feuchtigkeit enthält, ist zu verwerfen.

Zur quantitativen Bestimmung gibt Hager[2] folgende Methode an: Man nimmt ein Stuck völlig trockenen enthaarten Kuhfelles oder Rinderfelles (ca. 10 g), bestimmt sein Gewicht und legt es in eine Lösung von

---

[1] Hager's Commentar zur Pharm. Germ. Bd. I, 241.
[2] Hager's Commentar zur Pharm. Germ. Bd. I, 241.

5 g des zu untersuchenden Tannins in 50—100 Th. warmen Wassers; innerhalb 3 Tagen hat das Fellstück alle Gerbsäure aufgenommen; es wird mit Wasser abgespült und getrocknet; das Mehrgewicht ist Gerbsäure. Nun kann man die verbliebene wässrige Flüssigkeit einengen, die Schleim- und Albuminstoffe mit Alkohol ausfällen, das Filtrat eintrocknen und wägen, dann auf seine näheren Bestandtheile untersuchen.

Eine Methode, welche ich seit vielen Jahren in der Praxis anwende, welche sehr bequem in der Ausführung ist und bei einiger Uebung genügend genaue Resultate gibt, ist die von Dr. F. Becker[1] in Prag; er benützt zur quantitativen Bestimmung des Tannins die Fällbarkeit gewisser Anilinfarbstoffe durch dasselbe: Zur Ausführung der Bestimmung nimmt man einen durch Tannin ausfällbaren Theerfarbstoff, löst ihn in Wasser auf und sieht zu, wieviel reines Tannin nöthig ist, um die Lösung wieder zu entfärben. Hierauf löst man wiederum dieselbe Menge Farbstoff in Wasser und versucht, wieviel von dem zu untersuchenden Tannin nöthig ist, um auch wieder die Lösung zu entfärben. Aus beiden erhaltenen Zahlen kann man dann leicht den Handelswerth des vorliegenden Tannins berechnen. Bei Ausführung dieser Untersuchungen zeigt sich nun, dass nicht alle Theerfarbstoffe gleich gut zur Anwendung gelangen können, weil die meisten derselben bis zur absoluten Entfernung der letzten Farbstoffreste unverhältnissmässig grosse Mengen Tannin benöthigen. Dr. Becker fand am geeignetsten das Methylviolet B extra der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Die Analyse nimmt man folgendermaassen vor:

1. Circa 5 g Methylviolet werden in 1000 ccm heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten in eine gut verschliessbare Flasche filtrirt.

2. 10 g reinstes gut getrocknetes Tannin (Tanninum levissimum I^a von Schering) werden genau mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

3. 10 g zu untersuchendes Tannin (dessen Wassergehalt separat festgestellt wird) werden ebenfalls mit Wasser genau zu 1 Liter gelöst.

50 ccm Farbstofflösung werden nun aus einer Bürette in ein Becherglas gebracht, mit 450 ccm Wasser versetzt, auf ca. 50° C erhitzt, und nun aus einer zweiten Bürette so lange Tannin langsam unter gutem Rühren zugesetzt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist. Die Ausfällung erkennt man daran, dass eine kleine Probe abfiltrirt ein farbloses Filtrat gibt. Ist das Filtrat noch gefärbt, so wird dasselbe zurückgegossen und weiter so lange Tanninlösung zugesetzt, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Das Erwärmen hat nur den Zweck, den Tanninfarbstoffniederschlag compacter zu machen. Zum Filtriren muss ein gutes dichtes Papier verwendet werden, weil das Filtrat sonst meist trüb, d. h. gefärbt durchläuft und erst nach öfterem Zurückgiessen klar wird. Das Erkennen des Endpunktes der Entfärbung ist für den Anfang etwas schwer zu bestimmen, da man im Zweifel ist, ob das Filtrat schon farblos ist oder noch einen Stich ins Violette hat, und selbstverständlich der Werth dieser Methode dadurch bedingt wird, dass man diesen Punkt genau trifft. Man nimmt das Filtriren in 1 ccm weiten Reagensröhrchen vor und gibt solange Tanninlösung zu, bis eine 1 cm dicke Schichte gegen Filtrirpapier gehalten farblos erscheint. Bei einiger Uebung ist man nie im Zweifel; dadurch, dass man die Filtrate immer wieder zurück-

[1] Ber. d. österr. Ges. zur Förderung d. chem. Ind. 1884, 108.

gibt, wird der Fehler, den man durch das Filtriren begeht, verschwindend klein. Um sicher zu gehen, kann man den Versuch noch einmal wiederholen, indem man nun die ganze gefundene Menge Tanninlösung auf einmal zurückgibt.

Hat man auf diese Art festgestellt, wieviel reines Tannin nöthig ist, um 50 ccm Farbstofflösung zu entfärben, so verfährt man mit Tanninlösung No. 3, d. h. mit der Lösung, die 10 g des zu untersuchenden Tannins enthält, ebenso wie mit No. 2 und findet hiedurch, wieviel von diesem Tannin nöthig ist, um 50 ccm Farbstofflösung zu entfärben, aus beiden erhaltenen Zahlen lässt sich dann der Werth des untersuchten Tannins gegen reines Tannin feststellen.

Dr. Becker hat diese Methode auch auf die Untersuchung von Sumach, Knoppern und chinesischen Gallen angewendet und gefunden, dass sie hierzu ganz gut brauchbar ist.

In dem schon öfters citirten „Handbuch der Färberei" von Knecht-Rawson-Loewenthal finden wir auf S. 1369 eine Bestimmung der Gerbstoffe durch vergleichende Ausfärbungen. Die nach gleichviel welchem analytischen Verfahren erhaltenen Gerbstoffzahlen sind stets durch vergleichende Ausfärbungen zu ergänzen. Auf welche Weise diese auszuführen sind, hängt von der Art des Gerbstoffs und seiner Verwendung ab; doch kann die folgende Methode im Allgemeinen empfohlen werden: 2 g jedes Musters (Myrobalanen, Sumach u. s. w.) werden 15 Minuten mit $^1/_2$ Liter Wasser gekocht und die ganze Abkochung (nebst unlöslichem) zu genau 500 ccm aufgefüllt und in Bechergläser gebracht, welche in ein Wasserbad eingesetzt werden

In jedes Becherglas werden noch 10 g Kochsalz gegeben und, wenn der Inhalt aller gleich warm ist (etwa 95°), werden 10 g (gut genetztes) Baumwollgarn über gebogene Glasstäbe, welche in die Flüssigkeit tauchen, eingehängt. Das Garn wird in der Lösung umgezogen und diese allmählich im Wasserbade erkalten gelassen. Nach 3 Stunden (oder länger) wird das Garn herausgenommen, durch Auswinden oder Quetschen (jedoch ohne Spülen) von der überschüssigen Lösung befreit und jede Lösung für sich in ein besonderes Becherglas gebracht, welches 200 cm basisches Ferrisulfat 1,01 sp. Gew. ($1^1/_2$° Bé) enthält. Nach 15—20 Minuten dauerndem Umziehen wird das Garn herausgenommen, gespült und auf Tiefe der Färbung verglichen. Bei gefärbten Gerbstoffen, welche zum Färben heller oder mittlerer Farben dienen sollen, empfiehlt es sich auch, Versuche auszuführen, bei welchen ein Antimonsalz an Stelle des Eisensalzes tritt, dann mit basischen Farbstoffen auszufärben und erst jetzt zu vergleichen; der eine Gerbstoff kann z. B. für eine blaue Färbung, der andere für eine rothe besser geeignet sein. Es ist von höchster Bedeutung, dass die Bedingungen betr. Menge der Flüssigkeit, Zeit, Wärme u. s. w. für alle Muster gleich sein.

IV. Ueber die wichtigsten im Zeugdruck angewendeten Metallverbindungen.

Unter den den Zeugdrucker hauptsächlich interessirenden Metallverbindungen, „Beizen“ oder Mordants genannt, versteht man solche Lösungen oder Substanzen, durch deren Mithilfe die Farbstoffe auf dem Gewebe so fixirt werden, dass sie dem Waschen widerstehen, d. h. dass sie sich in unlöslichem Zustande auf dem Gewebe befinden. Sowohl Chromogene, wie viele fertig gebildete Farbstoffe vereinigen sich mit Metalloxyden zu unloslichen Farblacken; allein nicht alle Metalloxyde können die Rolle von Mordants erfüllen und die Basis der Farblacke auf dem Gewebe werden; ihre Anzahl ist also eine beschrankte. Es sind theils Oxyde, theils andere Verbindungen von Aluminium, Antimon, Blei, Cadmium, Calcium, Chrom, Magnesium, Zink, Zinn, theils allein, theils mit einander gemengt, theils an organische Korper gebunden, wie an Tannin, Oelsäure u. a. und zwar spielen die gemischten Mordants nicht allein in der Färberei mit Anilinfarben, wie sie uns Horace Köchlin im Bull. de Mulh. 1882, S. 266 vorführte, eine wichtige Rolle, sondern auch ganz besonders bei der Färberei mit den natürlichen oder den künstlich erzeugten Bestandtheilen des Krapps, also Alizarin, Purpurin u. a.

Der Ursprung der zusammengesetzten oder gemischten Beizen[1] ist zurückzuführen auf eine Beobachtung von Michel Hausmann am Ende des XVIII. Jahrhunderts, welcher, nachdem er echtes Krapproth in der Normandie gefärbt hatte, nach seiner Uebersiedlung in das Elsass im Anfang nicht mehr im Stande war, dasselbe Roth mit dem kalkfreien Wasser der Vogesen hervorzubringen; er half dem Uebelstande durch Zusatz von Kreide zum Färbebad ab. Dieser war um so unentbehrlicher, als man mit dem kalkfreien aber säurereichen Hollander und Elsässer Krapp färbte; auch wurde damals dem kohlensauren Kalk lediglich eine neutralisirende Rolle zugeschrieben. Erst Persoz, H. Schlumberger und D. Koechlin wiesen nach, dass der Kalk mit der Thonerde einen Doppelmordant bildet, der mit dem Farbstoff vereinigt bleibt. Aus den Analysen des eingeäscherten Gewebes schlossen sie, dass die Thonerde schliesslich als Calciumaluminat fixirt bleibt. Man fand, dass Aehnliches bei Eisen an Stelle der Thonerde der Fall ist und dass endlich andere dem Kalk analog constituirte Oxyde, wie Magnesia, Zinnoxyd, Zinkoxyd u. dergl. substituirt werden können. Schon vor diesen Untersuchungen hat D. Koechlin auf die eigenthümliche Widerstandsfähigkeit solcher Beizen aufmerksam gemacht.

Beim Ueberdruck von Thonerde auf schon stellenweise zinngebeiztes Gewebe und beim nachherigen Reinigen im Säurebad zog der Stoff nur da Farbstoff an, wo Uebereinanderlagerung der beiden Oxyde stattgefunden hatte. Das Verfahren der Fayence-Grünfärberei der damaligen

[1] Wagner's Jahresberichte 1882, 990.

Zeit beruhte auf diesen Eigenschaften. Man gab dem (auf der Faser zu reducirenden) Indigo Zinnchlorid zu; die Farbe behielt ihr Zinn nach den verschiedenen abwechselnden Passagen durch Kalk und Eisenvitriol und nach den Säuren. Aber diese Zinnbeize lieferte beim nachherigen Ausfärben in Wau nur dann ein lebhaftes Gelb, wenn vorher durch Alaun passirt wurde. Das Zinn belud sich mit Thonerde, ertrug noch eine saure Passage und konnte nachher noch als Beize behufs Erzeugung eines echten und intensiven Grüns functioniren. Bei blosser Einwirkung von Calciumcarbonat auf Thonerde-Mordants nehmen letztere keinen Kalk auf.

Um kalkhaltige Beizen zu erzeugen, musste man ein Calcium- und ein Aluminiumsalz mischen und durch Natriumcarbonat fällen. Die mit Kalk verbundenen Sesquioxydbeizen besitzen nicht nur grössere Solidität, sondern geben auch von den durch die Sesquioxyde allein erzeugten abweichende Farbungen.

Eine der wichtigsten Rollen im Zeugdruck zu färbender Waare spielen.

I. Die Thonerde-Mordants.

Bekanntlich bildet die Thonerde verschiedene Hydrate. Das Mineral Gibbsit ist $Al_2(OH)_6$ und man kann ihn künstlich in gelatinöser Form erhalten, indem man Ammoniak zu einer Thonerdesalzlösung fügt; nach dem Trocknen bei 100° ist der Niederschlag nach derselben Zusammensetzung $Al_2(OH)_6$ sehr wenig löslich in Wasser und Ammoniak, leicht löslich in Sauren und kaustischen Alkalien. Kocht man dieses Hydrat 24 Stunden mit Wasser, so löst es sich nicht mehr in Säuren und Alkalien, den es ist in das Hydrat $Al_2O_5H_4$ übergegangen.

Walter Crum hat von diesem unlöslichen Hydrat eine losliche Modification erhalten, indem er eine Lösung von saurer essigsaurer Thonerde (1 Theil in 200 Theilen Wasser) im Wasserbade 48 Stunden lang auf 100° erhitzte. Der adstringirende Geschmack verschwindet, die Essigsäure wird frei; man kann letztere durch fortgesetztes Kochen und Ersetzen des verdampfenden Wassers in einem offenen Gefäss verjagen, während das Hydrat in Losung bleibt; die Flüssigkeit wird hiebei gummiartig. Das Hydrat wird durch Säuren und Alkalien gelatinös ausgefällt, nur muss man einen Ueberschuss dieser Körper vermeiden, sonst löst es sich wieder zur normalen Modification. Reinitzer[1] kam zu demselben Resultate mit einem neutralen Acetate: er löst sublimirtes Aluminiumchlorid in Wasser, fällt mit Ammoniak in der Hitze, löst den siedend heiss durch Decantation gewaschenen Niederschlag in möglichst wenig Schwefelsäure, zersetzt mit essigsaurem Blei und entfernt den Bleiuberschuss durch Schwefelwasserstoff.

Die schwefelsaure Thonerde (Doppelalaun) des Handels kann nicht verwendet werden, da sie alkalihaltig ist. Die so erhaltene Lösung von Thonerdeacetat verträgt das Eindampfen auf siedendem Wasserbade nicht, ohne einen unlöslichen Rückstand zu liefern, worin sie von Chrom- und Eisenacetate abweicht. Die freie Essigsäure enthaltende

---

[1] Berichte der Oesterr. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie in Prag, 1882, pag. 10.

Flussigkeit scheidet beim Eindampfen bei einer gewissen Concentration ein basisches Acetat als pulverigen Niederschlag ab; die Losung kann aber vorausgesetzt, dass sie von Alkaliacetaten vollig frei ist, unter fortwährendem Ersetzen des verdampfenden Wassers stundenlang gekocht werden, ohne dass eine Fällung eintritt. Die Flüssigkeit wird dabei aber immer stärker opalisirend und immer dickflussiger, besonders nach dem Abkühlen. Es findet eine Trennung der Thonerde von der Essigsäure statt, welche letztere beim Kochen fortwährend entweicht, während die Thonerde als lösliches Metahydrat zuruckbleibt. Es bietet sich also hiebei ein Beispiel von Dissociation[1] ohne die äusserlich wahrnehmbare charakteristische Fällung.

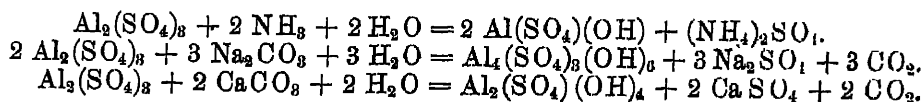
Das Metahydrat fällt auf Zusatz von Natriumacetat bereits in der Kälte heraus oder richtiger, die Flüssigkeit erstarrt zu einer Gallerte. Wird aber noch vor Zusatz des essigsauren Natrons im Wasserbade eingedämpft, so erhält man eine farblose durchsichtige bis durchscheinende Masse, die in kaltem Wasser zwar sehr langsam, aber schliesslich wieder vollständig löslich ist. Diese Lösung opalisirt wie die ursprüngliche, enthält aber die Thonerde als Orthohydrat, da durch essigsaures Natron in der Kalte keine Gelatinirung eintritt, wohl aber beim Erhitzen zum Sieden.

Graham erhält eine losliche Modification von $Al_2(OH)_6$, indem er eine Lösung von Thonerdehydrat in Chloraluminium der Dialyse unterwirft. Das Chloraluminium geht durch die Membran des Dialysators, während die Thonerde in dem Wasser in Lösung bleibt; die wässerige Lösung coagulirt in der Hitze oder beim Zufügen von Alkalisalz-Losung. Die lösliche Thonerde von Walter Crum fixirt sich leicht auf dem Gewebe und wirkt als Mordant, während Graham's losliches Hydrat die Farbstoffe nicht anzieht.

Wir haben nun gesehen, auf welche Art und Weise das Thonerdehydrat gallertartig entstehen kann; in dichteren Körnern erhält man es durch Kochen einer Mischung von Thonerdesulfat oder Chloraluminium mit Natriumhyposulfit; allein es scheidet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure Schwefel ab; ferner erhält man es noch durch Einwirkung von Kohlensäure auf eine concentrirte alkalische Thonerdelösung.

Die Thonerde bildet neutrale und basische Salze; die löslichen neutralen Salze reagiren sauer und ihre Lösungen wirken auf metallisches Eisen und Zink fast wie verdünnte Säuren.

Die basischen Salze, Verbindungen neutraler Salze mit Thonerdehydrat, entstehen durch Lösen des letzteren in Aluminiumsalzlösungen, z. B. nach der Gleichung: $Al_2(SO_4)_3 + Al(OH)_3 = 3\ Al(SO_4)(OH)$. Basische in Wasser lösliche Salze werden auch durch Zusatz berechneter Mengen von Kali, Natron, Ammoniak oder Kalk oder deren kohlensauren Salze erhalten, wie folgende Gleichungen zeigen:



$$Al_2(SO_4)_3 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O = 2\ Al(SO_4)(OH) + (NH_4)_2SO_4.$$
$$2\ Al_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O = Al_4(SO_4)_3(OH)_6 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ CO_2.$$
$$Al_3(SO_4)_3 + 2\ CaCO_3 + 2\ H_2O = Al_2(SO_4)(OH)_4 + 2\ CaSO_4 + 2\ CO_2.$$

Die basischen Salze spalten sich in wässriger Lösung mehr oder weniger leicht in neutrale Salze und Aluminiumhydroxyd, welches sich

[1] Unter Dissociation ist hier die Abscheidung eines Niederschlages gemeint.

aus der Lösung ausscheidet, z. B. $3\,Al_2(SO_4)(OH)_4 = Al_2(SO_4)_3 + 4\,Al(OH)_3$. Diese Spaltung (Dissociation) wird besonders durch Erhitzen oder durch Verdünnen mit Wasser bewirkt und findet umso leichter statt, je basischer das Salz ist. Die Gegenwart fremder Salze, z. B. schwefelsaurer Alkalien in der Lösung befördert die Spaltung. Nach Henri Schmid (Chem. Ztg, 1895, 777) verzögert aber im Gegentheil Natriumsulfat die Spaltung und können in Gegenwart desselben basische Salze noch in Lösung bleiben, welche sonst ausfallen würden. Aehnlich wirkt Magnesiumsulfat.

Es bestehen wahrscheinlich noch basischere Salze, als die Verbindung $Al_2(SO_4)(OH)_4$; dieselben sind jedoch nicht in Wasser löslich. Die phosphorsauren, borsauren, arsensauren und kieselsauren Salze der Thonerde sind in Wasser unlöslich.

Phosphorsaures Natron Na_2HPO_4 erzeugt in einem Ueberschuss von Thonerdesulfat keinen Niederschlag; die Löslichkeit des Thonerdephosphats in viel Alaunlösung ist längst bekannt, aber auch andere Thonerdesalze, u. a. das Acetat, lösen nach Fleischer[1] Thonerdephosphat, weshalb Phosphorsalz zu essigsaurer Thonerde getropft, anfangs keinen Niederschlag hervorruft.

Nach Liechti und Suida[2] vermag je 1 Molecül Aluminiumsulfat 1 oder $^1/_2$ (?) Molecül Thonerdephosphat in Lösung zu erhalten und dies ist nach Knecht-Rawson[3] vermuthlich die Ursache, dass das Natriumphosphat kein gutes Fixationsmittel für Thonerdebeizen ist.

Natriumarseniat fällt aus Lösungen von Aluminiumsalzen Aluminiumarseniat als weisses in Wasser unlösliches, aber in Säuren lösliches Pulver; arsensaures Natron wird daher zu Fixationsbädern für Thonerdebeizen verwendet.

Natriumsilicat (Wasserglas) fällt aus Lösungen von Aluminiumsalzen Aluminiumhydroxyd, da sich Kieselsäure mit Thonerde in wässriger Lösung nicht verbindet. Enthält jedoch, wie dies häufig der Fall ist, das Natriumsilicat überschüssiges Aetznatron, so kann sich der Niederschlag in dem Fällungsmittel wieder auflösen.

Zur Bereitung der Mordants dienten früher meist Kali- und Ammoniak-Alaun; erst seit es der chemischen Industrie gelungen ist, ein eisenfreies Thonerdesulfat zu liefern, ist der Alaun in den meisten Fällen von letzterem verdrängt worden.

Der Kalialaun bildet grosse octaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$; er verwittert an der Luft langsam und wird dann weiss und undurchsichtig; bei 60° verliert er 18 Molecüle seines Krystallwassers, bei 92° schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten noch einige Zeit flüssig bleibt, bevor sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei weiterem Erhitzen entweicht nahe der Rothglühhitze alles Wasser und es bildet sich unter starkem Aufblähen eine weisse poröse, zerreibliche Masse, der sog. „gebrannte Alaun“, der sich im Wasser nur sehr langsam löst.

Der Kalialaun löst sich in warmem Wasser sehr leicht; 100 Theile Wasser lösen:

[1] Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1867, 28.

[2] Mittheilungen des technol. Gewerbe-Museums in Wien, (Section f. Färberei etc.) 1883 Heft 1, S. 3 u. ff. — Henri Schmid, Dingler's polyt. Journ. 251, 177 u. ff.

[3] Knecht-Rawson Loewenthal, Berlin 1900, Bd. I, S. 408.

bei	0° C.	3,90 Th. kryst. Alaun	
„	10° „	9,52 „	„ „
„	20° „	15,13 „	„ „
„	30° „	22,01 „	„ „
„	40° „	30,92 „	„ „
„	50° „	44,11 „	„ „
„	60° „	66,65 „	„ „
„	70° „	90,67 „	„ „
„	80° „	134,47 „	„ „
„	90° „	209,31 „	„ „
„	100° „	347,48 „	„ „

Seine Lösung reagirt sauer; versetzt man sie solange mit geringen Mengen Kalium- oder Natriumcarbonat, als sich der anfangs gebildete Niederschlag beim Schütteln wieder auflöst, oder digerirt man sie mit Thonerdehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man eine neutral reagirende Lösung, welche vollständig eisenfrei ist. Beim freiwilligen Verdunsten dieses sogen. „neutralen“ Alauns, den man am leichtesten durch Kochen einer wässrigen Lösung von 12 Theilen octaedrischen Alauns mit 1 Theil Calciumhydroxyd erhält, scheiden sich würfelförmige Krystalle, der cubische oder Würfelalaun ab, die auch bisweilen dem aus Alunit dargestellten römischen Alaun beigemengt vorkommen, sich jedoch in ihrer Zusammensetzung vom gewöhnlichen Kalialaun nicht unterscheiden.

Die Bezeichnung „neutraler Alaun“ ist vom wissensshaftlichen Standpunkt aus unrichtig, da das Alkali dem Aluminiumsulfat einen Theil der Schwefelsäure entzogen hat, daher die Lösung basisches Thonerdesalz enthält.

Der Ammoniakalaun $Al_2(NH_4)_2(SO_4)_4$, 24 H_2O hat ganz analoge Eigenschaften, wie der Kalialaun; 100 Theile Wasser lösen:

bei	0° C	5,22 Th.	Ammoniakalaun
„	10° „	9,16 „	„
„	20° „	13,66 „	„
„	30° „	19,29 „	„
„	40° „	27,27 „	„
„	50° „	36,51 „	„
„	60° „	51,29 „	„
„	70° „	71,97 „	„
„	80° „	103,08 „	„
„	90° „	187,82 „	„
„	100° „	421,90 „	„

Man erkennt den Ammoniakalaun daran, dass seine Lösung mit Natron- oder Kalilauge oder mit Kalk erhitzt, Ammoniak entwickelt.

Eine sehr wichtige Rolle in der Bereitung der Thonerde-Mordants spielt das Thonerdesulfat $Al_2(SO_4)_3 + 18\ H_2O$; es wird zumeist aus Bauxit durch Schmelzen mit Soda oder mit schwefelsaurem Natron und Kohle dargestellt; aus der Schmelze wird das gebildete Thonerde-Natron mit Wasser ausgelaugt und durch Einleiten von Kohlensäure das Thonerdehydrat ausgefällt, während kohlensaures Natron in Lösung bleibt.

Das ausgepresste Thonerdehydrat wird in Schwefelsäure gelöst und die klare Lösung zur Trockene verdampft.

Thonerdesulfat bildet 18 Mol. Krystallwasser enthaltende monokline Tafeln und ist sehr leicht in Wasser löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Die Handelswaare, meist Doppelalaun, concentrirter Alaun oder kurzweg schwefelsaure Thonerde genannt, bildet feste geschmolzene Tafeln von ca 3 cm Dicke oder unregelmässig geformte Klumpen und enthält oft mehr als 55% $Al_2(SO_4)_3$; sie soll nicht unter 48% enthalten; der Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$ entsprechen 51,35% $Al_2(SO_4)_3$. Nach Lunge und Kéler[1] schwankt der Thonerdegehalt der im Handel befindlichen Sorten zwischen 14,5 und 15,5% Al_2O_3 = 48,7 — 51,9% $Al_2(SO_4)_3$; daneben finden sich etwa 0,27% unlöslicher Rückstand (meist Kieselsäure), 0,76% freie Schwefelsäure, etwas Glaubersalz (- 0,18% Na_2O) und Eisenverbindungen, meist im Ferrizustand und nicht über 0,01% Fe.

Die höchst zulässigen Mengen Eisen für Türkischrothfärberei sollen nach Lunge und Kéler 0,001% und für Dampfroth und Rosa 0,005% Gesammteisen sein.

Basische Aluminiumsulfate werden, wie schon oben angedeutet, durch Digeriren einer Lösung von neutralem Sulfat mit Thonerdehydrat erhalten, oder auch durch Entsäuerung mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Natron; bei Anwendung verschiedener Verhältnisse von neutralem Sulfat und Thonerdehydrat, resp. kohlensaurem Natron erhält man eine Reihe basischer Sulfate, welche man aus der Formel $Al_2(SO_4)_3$ durch fortschreitende Substitution der SO_4-Gruppe durch Hydroxyle ableiten kann.

Liechti und Suida[2] fanden, dass eine Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ weder beim Verdünnen, noch beim Erwärmen dissociirt. $Al_2(SO_4)_2(OH)_2$ bei einer Concentration entsprechend 200 g $Al_2(SO_4)_3$ im Liter (von den Autoren „starke" Concentration genannt) bleibt unverändert beim Erwärmen, bei „schwacher" Concentration (150 g $Al_2(SO_4)_3$ im Liter) beginnt die Dissociation nach $^1/_2$stündigem Kochen und liefert bleibenden Niederschlag.

$Al_4(SO_4)_3(OH)_6$ in starker Concentration beginnt bei 66°, in schwacher Concentration bei 55° zu dissociiren, wobei der Niederschlag bleibend ist; bei 100° gelatiniren beide. Ist die Entsäuerung mittelst doppeltkohlensaurem Natron bis zur Bildung von $Al_2SO_4(OH)_4$ getrieben worden, so ergibt sich eine Lösung, welche, einer Concentration von 300 g $Al_2(SO_4)_3$ entsprechend sich nur kurze Zeit hält. In Bezug auf Verhalten beim Verdünnen beginnt die Dissociation des $Al_2(SO_4)_2(OH)_2$ in starker Concentration bei 14facher Verdünnung und ist vollständig bei 30facher; mit schwacher Concentration beginnt sie bei 10facher und endigt bei 22facher. Etwas beständiger ist die mit $Al_2(OH)_6$ entsäuerte Verbindung. $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$ in starker Concentration beginnt bei 2facher sich zu zersetzen und endigt bei 25facher Verdünnung; mit schwacher Concentration beginnt es bei einfacher und endigt bei 18facher Verdünnung. $Al_2(SO_4)OH)_4$ — entsprechend 300 g $Al_2(SO_4)_3$ im Liter —

---

[1] Ztschr. angew. Chem. 1894, 669; Knecht-Rawson-Loewenthal, 1900, 410.

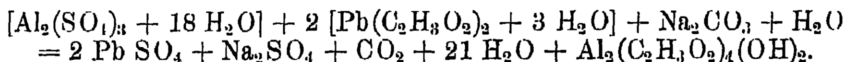
[2] Mittheilungen des technol. Gewerbe-Mus. Wien, 1883, Heft 1, S. 3 u. ff. — Henri Schmid, Dingler's polyt. Journ. Bd. 255, 177 u. ff.

fängt schon bei $^1/_2$facher Verdünnung an, sich zu zersetzen, ist also als Beize nicht verwendbar.

Nach Henri Schmid (Chem. Ztg. 1895, 777) wird jedoch das basische Salz $Al_2SO_4(OH)_4$ in genügend haltbarer Form erhalten, wenn dem Alaun oder Aluminiumsulfat etwa 20% seines Gewichts an Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat zugesetzt werden; es sind dann 22 bezw. 32% Ammoniaksoda nothig, um den Alaun oder die schwefelsaure Thonerde in dieses basische Salz umzuwandeln; die Abstumpfung erfolgt in der Wärme. Sucht man dieselbe Beize aus concentrirtem Aluminiumsulfat durch Zusatz von Soda ohne Mithülfe jener dritten Salze herzustellen, so hält sie sich nach Schmid nur kurze Zeit, gesteht bald, beim Verdünnen mit Wasser sofort.

Was die essigsauren Salze des Aluminiums betrifft, so haben Liechti und Suida Folgendes darüber mitgetheilt. Das normale Acetat wurde aus Aluminiumsulfat und Bleizucker dargestellt; die basischen Salze erhielt man aus dem normalen durch Eintragen von Natriumbicarbonat. Die Concentration dieser Salze entsprach 200 g $Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$ im Liter. $Al_2(C_2H_3O_2)_6$ dissociirt nicht beim Erwärmen, $Al_2(C_2H_3O_2)_5(OH)$ fängt nach kurzem Kochen an, sich zu dissociiren und liefert bei 100° einen pulverigen bleibenden Niederschlag. $Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2$ beginnt bei 74°, $Al_2(C_2H_3O_2)_3(OH)_3$ bei 56° und $Al_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_4$ bei 44° sich zu dissociiren. Verdünnen mit Wasser bringt diese Salze nicht zum Dissociiren.

Verschieden verhält sich die Verbindung $Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2$, wenn sie direct aus normalem Sulfat mittelst Bleizucker und Natriumcarbonat dargestellt wird nach der Gleichung:



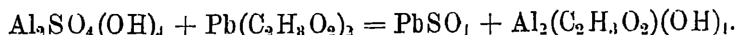
$$[Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O] + 2\,[Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O] + Na_2CO_3 + H_2O$$
$$= 2\,PbSO_4 + Na_2SO_4 + CO_2 + 21\,H_2O + Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2.$$

Diese Beize fängt schon bei 65° (anstatt bei 74°) an, sich zu zersetzen und unterscheidet sich von allen obengenannten Acetaten dadurch, dass sie auch durch Verdünnen zur Dissociation gebracht werden kann. Beim Verdünnen mit dem 4fachen Wasservolumen beginnt die Zersetzung und mit dem 50fachen Volumen ist sie vollständig.

Die anderen Acetate haben, wie gesagt, nicht nur keine Neigung zur Dissociation beim Verdünnen, im Gegentheil wird durch Verdünnung der Dissociationspunkt beim Erwärmen heraufgeschraubt. Während z. B. der Beginn der Dissociation von $Al_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_4$ starker Concentration bei 44° eintritt, stellt er sich bei der 10fach verdünnten Beize bei 55°, bei der 20fach verdünnten Beize erst bei 70° ein.

Liechti und Suida stellten vergleichende Versuche betreffs der Beizkraft normaler und basischer Aluminiumacetate an, indem sie Lösungen der Salze $Al(C_2H_3O_2)_3$ und $Al(C_2H_3O_2)_2OH$ bereiteten, welche 200 g kryst. Aluminiumsulfat im Liter gleichwerthig waren und mit denselben Kattunproben derart tränkten, dass diese ein ihrem eigenen gleiches Gewicht der Lösung enthielten. Die Proben wurden gleichmässig getrocknet, verhängt und mit gleichen Mengen Wasser gewaschen, um alle nicht befestigte Thonerde zu entfernen und es ergab sich alsdann, dass die Hälfte des in dem normalen Salz, hingegen die Gesammtmenge des in dem basischen Salz enthaltenen Aluminiums auf der Faser befestigt war.

Bezüglich der von ihnen erhaltenen Resultate der Abgabe von Thonerde an das Gewebe wäre schon längst eine Controle der von den Autoren untersuchten Mordants mit reinen Substanzen erwünscht, da nach Henri Schmid's (Dingler 251, pag. 181) kritischer Beleuchtung der erwähnten Arbeit die gleichzeitige Anwesenheit von Alkalisalz in den Mordants nicht berücksichtigt wurde in jenen Fällen, wo die Entsäuerung durch Alkalicarbonat vorgenommen wurde, denn wie wir oben bei Reimtzer's Arbeit gesehen haben, üben diese Alkalisalze einen modificirenden Einfluss auf die Dissociationsfähigkeit aus. C. Koechlin[1] löste in Aluminiumsulfat die doppelte der darin enthaltenen Thonerde: $Al_2(SO_4)_3 + 2\,Al_2(OH)_6 = 3\,Al_2SO_4(OH)_4$. Das gebildete basische Aluminiumsulfat wurde mit Bleiacetat der Umsetzung unterworfen:



$$Al_2SO_4(OH)_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbSO_4 + Al_2(C_2H_3O_2)(OH)_4.$$

Letzteres Salz wäre also identisch mit dem oben erwähnten, welches sich bei 44° dissociiren soll. Nun verhält sich aber die Koechlin'sche Verbindung ganz verschieden, indem sie sich mit ungleich grösserer Leichtigkeit dissociirt. Ihre Lösung bleibt flüssig bis 10°; oberhalb dieser Temperatur wird sie je länger je dickflüssiger und gesteht schliesslich zu einer steifen Gallerte Dissociation tritt ein, die Essigsäure wird frei und es bleibt als Rückstand eine Thonerde, die in Bezug auf Durchsichtigkeit mit derjenigen des Glases wetteifert. An der Luft verliert sie Wasser, zieht sich zusammen und verwandelt sich in eine durchscheinende zerreibbare in Säure lösliche Masse. Diese Thonerde besitzt bedeutende Verwandschaft zu Farbstoffen und muss selbst bei ihrer Darstellung im reinen Zustande darauf geachtet werden, reines ungefärbtes Wasser anzuwenden.

Das durch doppelte Zersetzung erhaltene Thonerde-Acetat enthält stets schwefelsaures Blei in Lösung.

Durch Lösen von gefällter Thonerde in überschüssiger kochender Essigsäure erhält man ein gesättigtes Thonerde-Acetat $Al_2(C_2H_3O_2)_6$, welches bei Dampffarben besonders da günstige Resultate gibt, wo sich im Dämpfen aus den Bestandtheilen der Druckfarbe Gase entwickeln, welche der Faser schädlich sein würden; so wird beispielsweise das aus dem chlorsauren Chromoxyd entweichende Chlorperoxyd Cl_2O_4 (s. Bd. I, pag. 181) durch die Anwesenheit gesättigten Thonerde-Acetates unschädlich gemacht.

Die Untersuchung des Alauns und des Thonerdesulfat erstreckt sich auf folgende Punkte:

1. Gehalt an Thonerde;
2. Gehalt an freier Schwefelsäure;
3. Verunreinigungen, besonders Eisen.

Analyse von Aluminiumsulfat (Schwefelsaure Thonerde). Zur Bestimmung der Thonerde wird 1 g abgewogen, in etwa 200 ccm Wasser gelöst, mit viel Chlorammonium und dann mit Ammoniak in gelindem Ueberschuss versetzt. Die Flüssigkeit wird einige Zeit nahe der Siedehitze erhalten, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, dann gefiltert und der Niederschlag gut mit siedendem Wasser ausgewaschen. Der

[1] Bull. de Mulhouse, 1888, Januarsitzung des Comité de chimie.

Niederschlag wird getrocknet, im Tiegel verascht und als Aluminiumoxyd Al_2O_3 gewogen.

Um das Eisen nachzuweisen, wird die mit etwas Salpetersäure in der Kochhitze oxydirte Lösung mit Ferrocyankalium- oder mit Rhodankaliumlösung versetzt; bei Anwesenheit minimaler Eisenmengen tritt blaue, resp. blutrothe Färbung ein. Es genugt übrigens für beinahe alle Fälle ein Alaun, dessen Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium einen nur schwach graugefärbten Niederschlag gibt, zumal man sich durch Zusatz von Zinn- oder Rhodanverbindungen zur Druckfarbe gegen die Einwirkung von Eisen zu schutzen weiss.

Freie Schwefelsäure findet man nach Watson Smith[1] in Aluminiumsulfat und Alaun mittelst Ferriacetat, dessen rothe Farbe durch eine Spur Säure zerstört wird; der Versuch wird am besten in einer Porzellanschale ausgeführt. Congoroth, welches bekanntlich durch Sauren blau gefärbt wird, ist nicht genügend empfindlich. Eine Methode, welche auch die freie Säure ziemlich zu bestimmen gestattet, ist folgende: Die gepulverte Probe wird mit starkem Alkohol ausgezogen, welcher mit wenig Phenolphtaleïn und dann bis znr Rothfärbung mit Natronlauge versetzt wurde, ist freie Schwefelsäure zugegen, so verschwindet die Farbung sofort Durch Titriren mit $^n/_{10}$ Alkali kann die Menge der Schwefelsaure annähernd genau bestimmt werden; doch sollen stets Verluste eintreten, wenn das trockene Aluminiumsulfat (ohne vorheriges Lösen in Wasser) mit Alkohol ausgezogen wird.

Kupfer wird dadurch nachgewiesen, dass man eine Losung mit uberschussigem Ammoniak versetzt und filtrirt, eine blaue Färbung zeigt Kupfer an; nach schwachem Ansauern mit Salzsäure erzeugt Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag. Auch wird Kupfer durch den rothen Ueberzug, der sich auf einer in die starke Lösung des Aluminiumsulfat getauchten Messerklinge bildet, angezeigt.

Blei. Die Losung des Aluminiumsulfat wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, von etwa ausgeschiedenem Eisenoxyd gefiltert, falls sie blau ist, bis zur Entfärbung mit reinem Cyankalium versetzt und hierauf wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, eine schwarzbraune Trübung oder schwarze Fällung zeigt Blei an.

Chrom findet sich zuweilen in Aluminiumsulfat. Nach Marchall und Wiernik[2] soll man die Lösung mit ein wenig frisch gefälltem Manganperoxyd (durch Wechselzersetzung von Mangansulfat und Kaliumpermanganat in molecularem Verhältniss erhalten) versetzen; sind die geringsten Mengen Chrom vorhanden, so erscheint die gefilterte Losung deutlich gelb und wird durch Wasseroxyd vorübergehend blau.

Alkalien. In dem von der Thonerdebestimmung (s. o.) erhaltenen Filtrate können die Alkalien in bekannter Weise bestimmt werden, indem die Flussigkeit eingetrocknet, gelinde geglüht und gewogen wird.

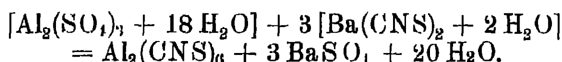
Salpetersaure Thonerde wird in verschiedenen Dampffarben verwendet; man erhält sie durch Lösen von Thonerdehydrat in Salpetersäure oder durch Fällen von schwefelsaurer Thonerde mit salpetersaurem Blei; weder das normale, noch das basische Salz können durch Erwärmen oder Verdünnen zum Dissociiren gebracht werden;

[1] Journ. Soc. Dyers u. Colourists 1884, 35. — Knecht-Rawson, 1900, 1375.
[2] Zeitschrift für angew. Chemie, 1891, 512.

analog verhalten sich die Aluminiumchloride. Das Aluminiumnitrat $Al(NO_3)_3$ krystallisirt mit 9 Mol. Wasser; die Krystalle sind sehr leicht löslich und zerfliesslich und zersetzen sich beim Erhitzen auf 150° in Thonerde, Salpetersäure und Wasser.

Aluminium-Sulfocyanid oder Rhodanaluminium $Al(CNS)_3$ hat Storck Ende der 70er Jahre als Ersatz des Aluminiumacetats für Alizarinroth in den Cattundruck eingeführt; es besitzt bekanntlich die vorzügliche Eigenschaft, die Stahlrackel nicht anzugreifen, so dass kein Eisen in die Druckfarbe getragen wird und die Reinheit des Alizarinroth und -rosa nicht beeinträchtigt wird.

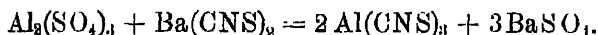
Das normale Aluminiumrhodanat, welches durch Zersetzung der schwefelsauren Thonerde mit Rhodancalcium oder Rhodanbarium nach der Formel.



$$[Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O] + 3\,[Ba(CNS)_2 + 2\,H_2O] \\ = Al_2(CNS)_6 + 3\,BaSO_4 + 20\,H_2O.$$

bereitet wird, ist in Wasser leicht löslich.

Knecht-Rawson-Loewenthal geben in ihrem Handbuch der Färberei (Bd. I Berlin 1900, S. 416) die folgende Formel an:



$$Al_2(SO_4)_3 + Ba(CNS)_2 = 2\,Al(CNS)_3 + 3\,BaSO_4.$$

Bei längerem Stehen in verschlossenen Flaschen setzt sich ein gelblichweisser flockiger Niederschlag ab, welcher ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser mit Eisenchlorid keine Reaction mehr gab. Der in Sauren unlösliche Niederschlag loste sich beim Hinzufügen von Zink unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; die resultirende Lösung gab mit Eisenchlorid Röthung. Ein Theil des Niederschlags wurde auf Platinblech verbrannt: es trat zuerst Verkohlung ein, dann brannte Schwefel mit blauer Flamme; es blieb eine Spur Asche zurück, welche mit kohlensaurem Natron geschmolzen und in Salzsäure gelöst, keine Thonerde erkennen liess, dagegen mit Schwefelsäure Barytreaction gab. Leider stand uns von der Substanz zu wenig zur Verfügung zu weiterer Untersuchung.

Nach Liechti und Suida kann die Lösung des normalen Rhodanaluminiums auf freiem Feuer bis zur Syrupconsistenz eingedampft werden, ohne eine merkliche Menge Thonerde abzuscheiden. Durch Entsäuerung des neutralen Salzes mit doppeltkohlensaurem Natron können die basischen Rhodanate $Al_2(CNS)_5(OH)$, $Al_2(CNS)_4(OH)_2$, $Al_2(CNS)_3(OH)_3$ erhalten werden; in Bezug auf Dissociation beim Erwärmen fanden sie, dass $Al_2(CNS)_5(OH)$ nicht, die basischen Salze erst beim Kochen sich zersetzen und zwar in steigenderem Maasse mit Zunahme des basischen Charakters; alle Rhodanate lassen sich ohne Zersetzung mit beliebigen Wassermengen verdünnen.

Es waren dies die Thonerdesalze, in welchen die Thonerde die Rolle einer Base spielt; wir haben aber auch Salze, wo die Thonerde die Rolle einer Säure einnimmt. Man stellte früher Thonerdenatron in Fabriken her, indem man gefalltes Thonerdehydrat in Natronlauge löste; man erhielt so eine wässerige Lösung, von der man indess wenig Gebrauch machte. Seit längerer Zeit bereitet man nun das Thonerdenatron, wie wir schon oben bei der Herstellung der schwefelsauren

Thonerde anführten, durch Erhitzen eines Gemenges von Bauxit und Soda bei Rothglut in einem Flammenofen. Der Bauxit enthält Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, H_2O, Spuren von Vanadium, Chrom und auch Wolfram. Das Thonerdenatron wird aus der zusammengefritteten Masse durch Auslaugen gewonnen und die Losung des Aluminates zur Trockene verdampft; man erhalt so das wasserfreie Salz, ein durch Spuren von Vanadium leicht grünliches Pulver, welches bei hoher Temperatur des Flammenofens unschmelzbar, im kalten Wasser sehr leicht löslich ist. Die Losung verhält sich u. a. folgendermaassen: Wenn sie nicht mehr als 10—12° Bé zeigt, bleibt sie sehr lange klar; wenn sie concentrirter als 35—40° ist, gibt sie einen dichten und körnigen Thonerdeniederschlag und in der überstehenden Flüssigkeit befindet sich ein basisches Aluminat mit einem Ueberschuss von Natron. Wenn man diese Lösung abdampft, so zeigt sich der Rückstand sehr hygroskopisch und schmelzbar wie kaustisches Natron; durch Kohlensäure wird die Thonerdenatron-Lösung gefällt, es bildet sich ein Thonerdeniederschlag, der schwer auszuwaschen ist, weil er energisch etwas kohlensaures Natron zurückhält. Es ist bekannt, dass das Thonerdenatron durch Säuren gefällt wird, wenn letztere in einer dem im Thonerdenatron enthaltenen Alkali entsprechenden Menge zugesetzt werden; ferner durch Ammoniaksalze, besonders durch Chlorammonium. Wir werden eine interessante Anwendung letzterer Reaction bei der Färberei mit künstlichem Alizarin besprechen; ferner gestattet die Eigenschaft des Thonerdenatrons, auf Zusatz von Säure seine Thonerde auszuscheiden, seine Anwendung als Reserve unter Anilinschwarz, worauf wir dort zurückkommen werden. Mittelst des Thonerdenatrons kann man ganz eisenfreies Aluminiumacetat darstellen, man braucht nur das Aluminat durch Salzsäure zu fällen, um das Natron zu sättigen und das gefällte Thonerdehydrat in Essigsäure zu lösen. Das Thonerdenatron des Handels enthält immer Natriumsulfat und Natriumchlorid, welche von den Unreinigkeiten der angewendeten Soda herrühren.

Die Analyse von Natronaluminat (Thonerdenatron) erfolgt titrimetrisch nach der Methode von Lunge[1], welche auf der Beobachtung beruht, das beim Titriren mit Säure unter Anwendung von Lackmus oder besser Phenolphtalein als Indicator die Endreaction eintritt, wenn alles Alkali gesättigt ist und die Thonerde auszufallen beginnt, dass aber mit Methyl-Orange (oder weniger gut Cochenille) als Indicator die Endreaction erst eintritt, wenn die Verbindung $Al_2(SO_4)_3$ entstanden und die ausgeschiedene Thonerde wieder gelöst ist. 20 g Natriumaluminat werden zu 1 Liter gelöst und 10 ccm (= 0,2 g der Probe) ganz heiss (wodurch der Einfluss etwaiger Spuren von Kohlensäure verschwindend klein wird) unter Zusatz von Phenolphtalein mit fünftelnormaler Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung titrirt. Nach Ablesen der verbrauchten ccm Säure fügt man ganz wenig Methyl-Orange hinzu und titrirt mit derselben Säure weiter bis zur bleibenden Röthung der Flüssigkeit (welche sich durch das fortgesetzte Titriren von selbst auf die zweckmässigste Wärme — 30 bis 37° — abkühlen wird). Der Unterschied beider Titrirungen ergibt die Thonerde 1 ccm $^n/_5$ Säure = 0,0062 g Na_2O = 0,0034 g Al_2O_3.

[1] Knecht-Rawson, 1900, 1377 — Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 227 u. 293.

Beispiel. 0,2 g Natriumaluminat verbrauchten bis zur Entfärbung des Phenolphtaleïn 8,5 ccm und bis zur bleibenden Röthung des Methylorange 23,85 ccm $^{n}/_{5}$ Salzsäure, also für die Thonerde allein 15,35 ccm $^{n}/_{5}$ Salzsäure

$$\frac{8{,}5 \times 0{,}0062 \times 100}{0{,}2} = 26{,}35 \text{ Proc. } Na_2O$$

$$\frac{15{,}35 \times 0{,}0034 \times 100}{0{,}2} = 26{,}095 \text{ Proc. } Al_2O_3.$$

Im Zeugdruck[1] werden hauptsächlich die essigsauren und essigschwefelsauren Thonerden verwendet. Die reinen Acetate benutzt man für Dampffarben, wo Farbstoff und Beize zusammen (verdickt) auf das Zeug aufgedruckt werden und die Farbe durch Dämpfen auf dem Gewebe entwickelt wird; in der Regel gebraucht man das normale Salz, welchem noch Essigsäure zugesetzt wurde, um eine vorzeitige Zersetzung der Beize zu vermeiden. Die Sulfacetate werden gebraucht, wenn das Zeug zunächst nur gebeizt und verhängt wird, um nachher in einer besonderen Behandlung gefärbt oder bedruckt zu werden, da diese Verbindungen sich äusserst leicht durch Hitze unter Entweichen von Essigsäure zersetzen, wobei die Base in einer Form zurückbleiben kann, welche sich nur schwierig mit Farbstoffen verbindet, so dass schwache unregelmässige Färbungen erhalten werden. Man führt diese Erscheinung auf Entstehen von Aluminiumoxyd anstatt des Hydroxydes zurück, was durch die zwei folgenden Gleichungen erläutert wird·

1. $2\,Al(C_2H_3O_2)_3 + 3\,H_2O = Al_2O_3 + 6\,C_2H_4O_2.$
2. $2\,Al(C_2H_3O_2)_2(OH) + H_2O = Al_2O_3 + 4\,C_2H_4O_2.$

Nach Schlumberger bilden sich jedoch niedriger gewässerte colloïdale Hydroxyde, welche keine Farblacke bilden können. Solche durch Ueberhitzen verdorbene Beizen nennt man „verbrannt."

Die mit Aluminiumacetat oder Aluminiumsulfacetat gebeizte Waare wird in der Regel nicht sofort in das Befestigungsbad gebracht, sondern zunächst verhängt. Beim Verhängen, welches in diesem Abschnitt schon mehrfach erwähnt wurde, wird die Beize der Einwirkung warmer feuchter Luft durch „Aufhängen" der Waare in geeigneten Räumen ausgesetzt. Bei Aluminiumacetaten bezweckt das Verhängen nur eine Spaltung des Salzes und Abscheidung der Base in gewässerter Form (als Hydrat) in der Faser, wobei die Säure ganz oder zum Theil verflüchtigt wird.



$$Al(C_2H_3O_2)_3 + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + 3\,C_2H_4O_2.$$

Aluminiumacetate, in welchen ein Theil der Essigsäure durch andere Säuren, insbesondere durch Schwefelsäure ersetzt wurde, geben mittelst des Verhängens vollere Farben, als das reine Acetat; vermuthlich wird das letztere Salz zu rasch zersetzt. Das Salz $Al_2(SO_4)(C_2H_3O_2)_3(OH)$ liefert anscheinend die günstigsten Ergebnisse und gibt fast alles Aluminium an die Faser ab. Die Verbindung, welche in diesem Falle auf der Baumwolle befestigt wird, ist, wie bei basischen Aluminiumsulfaten, ein Gemisch von hochbasischem Aluminiumsulfat und Aluminiumhydroxyd: ein ähnliches Salz bleibt auf der Faser, wenn dieselbe mit einer ein schwefelsaures Alkali enthaltenden Lösung von Aluminiumacetat getränkt

[1] Knecht-Rawson-Lowenthal, Berlin, 1900, 425

und darauf verhangt wird Bei Nachbehandlung mit Befestigungsmitteln, wie arsensaurem Natron u. s. w. liefern die Rothbeizen die gleichen Verbindungen wie die schwefelsauren Thonerden und Alaune (s. o.).

Bereitung der Thonerde-Mordants.

Essigsauren Thonerde-Mordant erzeugt man, wie schon oben angeführt, durch Umsetzen von Alaun oder schwefelsaurer Thonerde mit essigsaurem oder holzessigsaurem Blei oder Kalk. Nach Sébille braucht man zur Fällung von 100 Th. Alaun 125 Th. krystallisirten Bleizucker; D. Kochlin-Schouch hat durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass man gleich starke Nuancen im Farben erhielt, wenn das Verhältniss des Bleizuckers zu 100 Th. Alaun zwischen 75 und 125 schwankt ferner, dass unter 75 Th. Bleizucker die Färbung schwächer wird. Diese Versuche sind mit verschiedenen Mengen von essigsaurem Blei unter Anwendung der gleichen Quantitäten Alaun und Wasser angestellt worden; es wurde gedruckt, fixirt und die verschiedenen Proben unter gleichen Bedingungen ausgefärbt. Ferner wechselte Kochlin unter Beibehaltung desselben Quantums von Bleizucker und Wasser die Alaunmenge und fand, dass der kraftigste Mordant bei Anwendung von 3 Th. Bleizucker auf 4 Th. Alaun resultirte; man sieht hieraus, dass eine gewisse Quantitat schwefelsauren Salzes im Mordant bleiben kann, ohne dessen Ergiebigkeit zu beeintrachtigen.

Bereitet man den Mordant mit schwefelsaurer Thonerde, so enthält er je nach dem grosseren oder geringeren Gehalt an nicht niedergeschlagener Schwefelsäure mehr oder weniger Thonerdesulfat und Thonerdeacetat; wenn man diesen Mordant passend verdickt aufdruckt, so entweicht beim Trocknen Essigsäure und auf dem Gewebe bleiben die basischen Salze von Sulfat und Acetat zurück, welche sich in Folge ihrer Unlöslichkeit fixirt haben.

Nicht allein das basische Acetat, sondern auch das basische Sulfat spielt die Rolle eines ausgezeichneten Mordants: Köchlin hat Versuche mit basischem Thonerdesulfat angestellt, er zersetzte eine mit Aetzkali gesättigte Alaunlösung durch Kochen und loste den Niederschlag in Essigsäure; nach dem Verhangen und Kuhkothen erhielt er beim Farben sehr gute Resultate.

Druckt man den gewöhnlichen Thonerde-Mordant auf, so bleibt nach der Fixation in der warmen Hänge basisches Thonerdesulfat auf dem Gewebe; jenes enthalt auch die Schwefelsäure des Thonerdesulfats, welche nicht vollständig durch das Bleisalz niedergeschlagen wurde, als schwefelsaures Blei; ferner ist auf dem Gewebe Thonerdehydrat und basisches Thonerdeacetat. Wenn man auf 100 Th. Alaun 75 Th. Bleizucker anwendet, so werden $^2/_3$ der Schwefelsäure des Thonerdesulfats als Bleisulfat gefällt und $^1/_3$ bleibt in der Lösung in Form von basischem Thonerdesulfat; man hat also eine Flüssigkeit analog jener, welche man durch Lösen eines Molecüls basischen Thonerdesulfats in zwei Molecülen Essigsäure erhält. Nach dem Verhängen hat man also basisches Thonerdesulfat auf der Faser, man könnte aber auch ebensogut das reine Acetat anwenden.

Aus Alaun resultirt also ein Mordant, welcher Thonerdeacetat gemengt mit Thonerdesulfat, Alkalisulfat und Alkaliacetat enthält.

Behufs der Herstellung des Mordants löst man den zerstossenen Alaun oder das Sulfat in einem Holzbottich in der nöthigen Menge heissen Wassers und setzt eventuell $^1/_{10}$ seines Gewichts an krystallisirter Soda zu; hierauf gibt man das essigsaure Blei zu, welches sich beim Umrühren in der heissen Thonerdelösung unter Umsetzung rasch löst. Man rührt so lange durch, bis das Gemenge lauwarm ist, was je nach der Grösse des angewendeten Bottichs in 1—2 Stunden erfolgt ist.

Nachdem sich das gebildete Bleisulfat zu Boden gesetzt hat, ist der obenstehende klare Mordant zum Gebrauche fertig. Durch das Zufügen der Soda sättigt man einen Theil der Schwefelsäure, spart also an essigsaurem Blei und erhält einen an essigsaurer Thonerde verhältnissmässig reicheren Mordant. Würde man die Soda nach erfolgter Zersetzung mit Bleizucker zusetzen, so würde man nur einen Ueberschuss an Essigsäure neutralisiren und einen an Alkaliacetat reicheren Mordant erhalten, dessen Thonerde, wie wir oben gesehen haben, rascher abgeschieden wird.

Mordants für Dampffarben.

Thonerde-Niederschlag.

3 kg Alaun oder 2110 g Doppelalaun werden in
12 l heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von
3 kg krystallisirter Soda in
12 l heissem Wasser

nach und nach gemischt, filtrirt und der Niederschlag gut ausgewaschen, oder auch:

Thonerdenatron wird mit eisenfreier Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, der ausgewaschene Niederschlag abgepresst.

Essigsaure Thonerde.

7280 g Doppelalaun (schwefelsaure Thonerde) werden in
40 l heissem Wasser gelöst und langsam mit
einer Lösung von
7850 g kryst. Soda in
40 l Wasser versetzt.

Der entstandene Niederschlag wird 5 Mal abgewässert, auf 15 kg abgepresst und in 7 $^1/_2$ Liter Essigsäure von 8° Bé gelöst.

Verwendet man statt Thonerdesulfat den Kalialaun, so verfährt man nach Hubatka auf folgende Weise:

20 kg Alaun werden in
50 l Wasser gelöst und mit einer Lösung von
15,5 kg kryst. Soda in
50 l Wasser niedergeschlagen.

Man wäscht den Niederschlag auf dem Filter neutral, presst ihn aus und löst denselben in 15 kg Essigsäure von 7° Bé; man erhält ungefähr 46 Liter essigsaure Thonerde von 11° Bé.

Ferner dient zu Dampfroth- und rosa der

Mordant KL.

2155 g schwefelsaure Thonerde (Doppelalaun) werden in
$8^1/_4$ l kochendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten
2 l essigsaure Thonerde von 5° Bé eingerührt.

Noch wird häufig für Dampffarben angewendet die

Salpetersaure Thonerde 15° Bé.

12 kg Alaun werden in
24 l Wasser kochend gelöst, hierauf
300 g kryst. Soda und nun eine Lösung
von 12 kg salpetersaurem Blei in
$19^1/_4$ l Wasser eingerührt.

Nach dem Absetzen wird die klare Lösung verwendet.

Wendet man aber schwefelsaure Thonerde an, so werden in

$33^1/_3$ l kochendes Wasser
23440 g zerstossene schwefelsaure Thonerde und
33330 „ salpetersaures Blei geworfen und bis zur vollständigen Zersetzung gerührt. Für manche Dampffarben wird auch angewendet die

Chlorsaure Thonerde.

{7900 g kryst. chlorsaurer Baryt
{8 l heisses Wasser
{5280 g Doppelalaun
{$5^1/_2$ l heisses Wasser

oder

3600 g Doppelalaun werden in
1650 „ Wasser gelöst.

Man lässt die Lösung auf 60° erkalten und fügt die auf 75° erkaltete Lösung von

900 g chlorsaurem Kali in
2250 „ Wasser hinzu.

Man rührt kalt, filtrirt und presst die ausgeschiedenen Krystalle ab.

Rhodanaluminium[1].

5 l kochendes Wasser
3 kg Doppelalaun
4080 „ Rhodanbarium

oder

5 kg Doppelalaun werden in 5 l kochendem Wasser aufgelöst,
250 g Kreide eingerührt und hierauf
$11^1/_2$ l Rhodancalciumlauge von 20° Bé

zugesetzt und kalt gerührt; nach dem Absetzen und Filtriren verwendet man die klare Lösung.

[1] Storck und Lauber, Berichte der öst. Gesellsch. zur Förderung der chem. Industrie 1881, pag. 86. — Lauber und Haussmann, ibid. 1882, pag. 41.

Für die Färberei eignen sich dieselben Mordants, welche man früher für die Fleurs- und Garancin-Färberei verwendete:

Mordant für Färberei 10°.

(Für mehrfarbige und Reserve-Roth-Muster.)

In 352 l kochendes Wasser werden
124 kg Alaun und
108 „ holzessigsaures Blei (gelber Bleizucker) geworfen und bis zur gegenseitigen Zersetzung gerührt.

Mordant für Braun (in Mischung mit Eisen).

180 l Wasser
100 kg Alaun
160 l holzessigsaure Kalklösung 15°.

Für die Türkischrothfärberei eignen sich besonders folgende Beizen:

Mordant PP 13°.

450 l Wasser
180 kg Alaun
161 „ gelben Bleizucker.

Mordant K.

90 l Wasser
40 kg Doppelalaun
1½ „ Kreide
50 „ gelber Bleizucker.

Es soll nicht versäumt werden, nochmals auf die Nothwendigkeit der Untersuchung der essigsauren Thonerde auf Eisengehalt aufmerksam zu machen und ist, wie schon erwähnt, die Reaction mit Ammoniak und Schwefelammonium vollkommen genügend, nur darf der dadurch entstandene Niederschlag eine höchst schwachgraue Färbung zeigen. Ist diese Färbung aber tiefer, so darf das betreffende Acetat nur für Färbebraun verwendet werden.

II. Die Eisen-Mordants.

Ganz analog dem Thonerdehydrat verhält sich das Eisenoxydhydrat; ersteres ist die Basis für Roth und Rosa, letzteres die Basis für Schwarz und Violet, welche man mittelst Alizarin erhält. Das Eisenoxydhydrat oder basisch unlösliche Eisenoxydsalze werden, wie wir Bd. I, S. 205 u. ff. gesehen haben, auch für sich selbst schon als Farbe angewendet unter den Namen Chamois oder Nanking. In diesen Fällen, wo das Eisenoxyd selbst die Rolle der fertigen Farbe spielt, braucht man viel mehr Hydrat, als für einen Mordant, welcher mit Alizarin eine schwarze Farbe gibt.

Horace Köchlin[1] hat eine glycerinhaltige alkalische Lösung von Ferrihydroxyd zum Beizen von Baumwolle vorgeschlagen. Man mischt

[1] Knecht-Rawson-Löwenthal, 1900, 472

2 Th. salpetersaures Eisen von 40° Bé mit 1 Th. Glycerin von 28° Bé und 2 Th. Natronlauge von 36° Bé. Balanche[1] verwendete eine Mischung von 20 Th. salpetersaurem Eisen von 41° Bé, 60 Th. Glycerin und 20 Th. Ammoniak; die mit der zweckmassig verdünnten Losung imprägnirte Waare wird verhangt; das Ammoniak entweicht und unlosliches Eisenoxydhydrat bleibt auf der Faser. Sonst erfolgt die Fixation desselben analog derjenigen des Thonerdehydrats; man kann basische Eisenoxydsalze anwenden, welche einen Theil ihres Oxydes an die Faser abgeben; man kann das Eisenoxyd mittelst Ammoniak aus den neutralen Oxydsalzen abscheiden oder statt Ammoniak kaustisches Alkali oder kohlensaure, phosphorsaure oder arsensaure Alkalisalze anwenden, deren Säuren mit dem Eisenoxyd unlosliche Verbindungen eingehen. Wendet man Eisenoxyd- oder Oxydulsalze an, deren Base an flüchtige Säuren gebunden ist, so verflüchtigt sich die Säure unter Abscheidung der Base oder eines basischen Salzes; im letzteren Fall setzt man zuerst das Eisenoxydul in Freiheit und bewirkt dann die gleichzeitige oder darauffolgende Oxydation des Oxyduls zu Oxyd. Die Anwendung von Eisenoxydsalzen im directen Druck ist sehr selten, ich will aber dennoch nicht unterlassen, das Resultat der Reinitzer'schen[2] Arbeit anzufuhren, wonach sich reines essigsaures Eisen bei längerem Erhitzen unter Ersatz des verdampfenden Wassers der essigsauren Thonerde analog verhält, also nicht, wie in den Lehrbüchern allgemein verbreitet ist, beim Erhitzen sein Eisenoxydhydrat abscheidet.

Am meisten wird das essigsaure oder holzessigsaure Eisenoxydul angewendet. Das Gewebe wird nach dem Druck einer feuchten und warmen Atmosphäre ausgesetzt, die Acetate verlieren Essigsäure und gleichzeitig, was der Unterschied zwischen den Eisen- und Thonerdesalzen ist, findet eine Oxydation statt; es wird also auf dem Gewebe eine Fixation von Eisenoxydhydrat oder von basischem Eisenacetat ihrer Unlöslichkeit halber stattfinden.

Das essigsaure Eisenoxydul wird bereitet, indem man Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) mit essigsaurem oder holzessigsaurem Blei zersetzt, oder indem man metallisches Eisen in Essigsäure oder in Holzessigsäure löst. Das Eisen muss sich in Form von Oyydulsalz befinden, wenn es auf das Gewebe gedruckt wird, da die zu Oxydsalzen oxydirten Eisenmordants sich nicht mehr mit dem Gewebe verbinden, sondern zum grössten Theil oder vollständig beim Kuhmisten heruntergehen, während im normalen Falle, also beim Vorhandensein von Oxydulsalzen eine Fixation stattfindet. Beim Handdruck findet die Oxydation des Mordants noch viel schneller statt, als beim Rouleauxdruck, da eine kleine Portion Farbe im Farbkasten auf einer verhältnissmässig weiten Oberfläche der Berührung mit der Luft ausgesetzt ist. Zu Zeiten der mehrfärbigen Garancinartikel kochte man das holzsaure Eisen mit weissem Arsenik. Kielmeyer[1] berichtet über dieses Verfahren und gibt als Zweck der Abkochung an, dass die im holzsauren Eisen aufgelöste arsenige Säure die Oxydation des Mordants auf dem Gewebe zu regeln und vor der Ueberschreitung über einen gewissen Punkt zurückzuhalten habe. Man stellt auf folgende Weise diesen Mordant her:

[1] Dingler's polyt. Journ. 255, 492.
[2] Berichte d. österr. Ges. z. Förderung d. chem. Ind. 1882, 9

Mordant für Violett- und Braun-Färberei.

24 l holzessigsaures Eisen (des Handels) 11° Bé
1375 g arsenige Säure und
3 l Essigsäure 1° Bé werden 4 Stunden lang gekocht, dann mit Wasser auf die gewünschten Grade (gewöhnlich 7° Bé) verdünnt.

Mordant für Alizarin-Dampfviolett.

12 1/4 kg Eisenvitriol und
18 „ Bleizucker werden in
35 l kochendes Wasser geworfen und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt.

In manchen Druckereien bereitet man das holzessigsaure Eisen durch Auflösen von metallischem Eisen in gereinigter Holzessigsäure. Persoz hat noch eine ammoniakalische Auflösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd vorgeschlagen. Es genügt hiebei die Lösung aufzudrucken und das Gewebe langsam zu trocknen, um im Alizarinbade die reinsten violetten Nuancen zu erhalten. So mordancirte Stoffe farben sich auch noch in einer scheinbar erschöpften Flotte, in der sich auf die gewöhnliche Weise mordancirte Stoffe nicht mehr färben würden.

Verunreinigungen.[1] Das käufliche essigsaure Eisen kann Ferrosulfat, Ferrochlorid, Glaubersalz oder Kochsalz enthalten. Alkalisalze werden erkannt und bestimmt durch Fallen mit überschüssigem Ammoniak, verdampfen des Filtrates zur Trockene und Gluhen. In Abwesenheit von Alkalisalzen können Eisenchlorid und Eisensulfat durch Bestimmung der Schwefelsäure und Salzsäure bestimmt werden.

Das zur Bereitung des Mordant nöthige schwefelsaure Eisenoxydul, $FeSO_4 + 7H_2O$, im Handel Eisenvitriol genannt, bildet bläulich-grüne monocline Krystalle, welche an der Luft leicht verwittern und durch Oxydation bräunlich werden. Das schwefelsaure Eisenoxydul ist leicht in Wasser, wenig verdünntem Alkohol und in concentrirter Schwefelsäure löslich.

100 Theile Wasser lösen von dem krystallisirten Salze bei:

10°	61 Theile
15°	70 „
25°	115 „
33°	151 „
60°	263 „
90°	370 „
100°	333 „

Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul spalten sich weder beim Erhitzen noch beim Verdünnen; unter dem oxydirenden Einfluss der Luft scheiden sie aber unlösliche basische Eisenoxydsalze aus, wie z. B. nach der Gleichung: $10 FeSO_4 + 5 O = Fe_4 S O_9 + 3 Fe_2(SO_4)_3$. Basische Ferrosulfate sind noch nicht beschrieben.

Eisenvitriol soll frei von Kupfer und Thonerde sein. Grosse Krystalle enthalten oft freie Säure, welche in der in ihnen eingeschlossenen sauren Mutterlauge enthalten ist.

[1] Knecht-Rawson-Loewenthal, Berlin 1900, 1382.

Salpetersaures Eisenoxyd, Fe $(NO_3)_6$ wird durch langsames Lösen von Eisen in starker Salpetersäure bereitet; die Umsetzung ist vollständig, sobald sich unlosliches basisch-salpetersaures Eisenoxyd ausscheidet, worauf nicht mehr Eisen zugesetzt wird. Man erhält eine braune Flüssigkeit von wechselnder Zusammensetzung, welcher Moyret die Formel $Fe_2 (NO_3)_5 (OH)$ gibt. Ferrinitrat findet beschränkte Anwendung auf Baumwolle zum Schwarzfärben und zur Erzeugung von dunklen Chamois-Tönen.

Arsensaures Eisenoxyd. Arsensaures Natron erzeugt in Lösungen von Eisenoxydsalzen einen weissen Niederschlag von Ferriarsenat $Fe_2(AsO_4)_2$, welcher in Essigsäure unlöslich, aber mit braunrother Farbe in Ammoniak löslich ist. Eisenbeizen werden für das Färben der Baumwolle mit Alizarin mittelst arsensauren Natrons befestigt, wodurch dann Ferriarsenat in der Faser gebildet wird.

Zur Erzeugung von Chokoladetonen mit Alizarin wird zuweilen mit einer Mischung von holzessigsaurem Eisen und essigsaurer Thonerde gebeizt und in diesem Fall der Fixirflüssigkeit ein Kupfersalz zugesetzt. Es ist nämlich schwierig, eine solche gemischte Beize durch Verhängen zu befestigen und zwar beruht dies nach Oscar Scheurer[1] auf dem Umstand, dass Rothbeize gewohnlich Sulfate enthalt, welche durch Wechselzersetzung schwefelsaures Eisenoxydul erzeugen. Dieses Salz nun ist, wie oben erwähnt, keine zur Befestigung durch Verhangen geeignete Beize, lasst sich aber viel besser in Gegenwart von etwas Arsenik und Kupfer fixiren. Scheurer ersetzte den Arsenik mit gutem Erfolg durch Phosphorsäure. Die Arsenik-Kupferlösung bereitet man durch Kochen von 100 g Arsenik mit 15 g Aetzkalk mit 6 Liter Wasser und Zusetzen von 90 g Kupfervitriol.

Nach dem Verhängen behandelt man die mit holzessigsaurem Eisen gebeizten Waaren im Kuhkothbade genau wie die mit Rothbeize gebeizten; Kuhkoth, arsensaures, phosphorsaures, kieselsaures Natron u. s. w. werden gebraucht und liefern sämmtlich befriedigende Ergebnisse.

Eine für Blauholzschwarz auf Stückwaare gebräuchliche Anwendungsart des holzessigsauren Eisens besteht im Tränken des Baumwollzeugs mit der Lösung dieser Beize, sofortigem Trocknen auf Cylindern und Durchziehen durch Kalkwasser.

III. Die im Zeugdruck und der Färberei gebräuchlichen Chromverbindungen.

Eine der wichtigsten im Zeugdruck verwendeten Chromverbindungen ist das Chromacetat, essigsaures Chromoxyd (s. u.); früher stellte man es durch doppelte Zersetzung von Chromalaun mit Bleizucker dar, jetzt bereitet man es meist durch Lösen von Chromhydroxyd, das von den Alizarinfabriken als Nebenprodukt in Teigform geliefert wird, in Essigsäure. Dieses Chromhydroxyd ist nicht rein, sondern enthält von seiner Fällung her bedeutende Quantitäten Alkalicarbonat. Im Anfang stellte man sogar den Chromalaun durch Reduction des Chromkali mit organischen Substanzen her, bis der Chromalaun von den Alizarinfabriken

[1] Bull. de Mulhouse 1887.

zu hochst billigen Preisen geliefert wurde. Eine sehr wichtige Rolle als Oxydationsmittel spielt das doppeltchromsaure Kali. Man kann sich den Chromalaun mittelst Alkohol herstellen nach folgender Vorschrift·

Chromalaun.

2 kg doppelt-chromsaures Kali werden in
10 l Wasser gelóst, mit
3 kg Schwefelsäure von 64° Bé versetzt und nun bei 35° langsam
1 l Alkohol von 60 % eingerührt.

Chromalaun $Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24\ H_2O$ wird in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Alizarin-Fabrikation gewonnen und enthält dann trotz schoner Krystallisation sehr viel Verunreinigungen, namentlich Calciumsulfat, theerige und andere organische Stoffe und freie Schwefelsäure.

Chromalaun krystallisirt in grossen dunkelvioletten Oetaedern, die sich mit violetter Farbe in kaltem Wasser lösen; die Losung wird beim Erwärmen über 65° grün; er ist in Wasser sehr leicht löslich, 1 Th. in 7 Th. kaltem und in 2 Th. kochendem Wasser. In absolutem Alkohol ist er unlöslich.

Chromalaun enthält 39,3 % $Cr_2(SO_4)_3$ oder 15,3 % Cr_2O_3. Das Moleculargewicht kann für alle gewerblichen Zwecke gleich 1000 (statt 998,6) gerechnet werden.

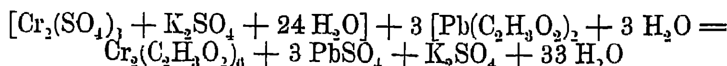
Durch Vermischen kochender Lösungen von Chromalaun und überschüssiger Natronlauge erhält man einen Niederschlag von pulvrigem (nicht gallertigem) Chromhydroxyd. Man kann daher Baumwollgewebe beizen, indem man es mit Chromalaunlosung trankt, trocknet und durch kochende Natronlauge (50 g NaOH im Liter) nimmt; wesentlich ist es, dass die Lauge wirklich kochend ist. Gegen Chlorbarium verhalt sich Chromalaun wie Chromsulfat

Chromacetat. Essigsaures Chrom $Cr_2(C_2H_3O_2)_6$. Normales Chromacetat entsteht durch Losen von Chromhydroxyd in Essigsäure oder durch Zersetzung von Chromalaun mit Blei- oder Calciumacetat; seine Lösung ist violett und wird durch Erhitzen grün.

Das normale Salz ist nicht im Geringsten zur Spaltung geneigt, sondern kann, ohne seine Loslichkeit einzubüssen, zur Trockene verdampft und sogar höher erhitzt werden. Je nach der Anwendung werden die Acetate verschieden hergestellt; am gebräuchlichsten sind nachfolgende:

Essigsaures Chromoxyd für Dampfschwarz 25° Bé

11200 g Chromalaun werden in
$8^1/_2$ l kochendem Wasser gelost,
7700 g Bleizucker zugegeben und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt; die klare Lösung wird nach dem Erkalten verwendet. Nach der Formel



$$[Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\ H_2O] + 3\ [Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\ H_2O =$$
$$Cr_2(C_2H_3O_2)_6 + 3\ PbSO_4 + K_2SO_4 + 33\ H_2O$$

würden zur Zersetzung von 999 g Chromalaun 1137 g Bleizucker nothig sein, in den Vorschriften aber, welchen man in Fabriken, wie in Werken über Zeugdruck begegnet, findet man, dass ein bedeutend geringeres

Quantum von Bleizucker angewendet wird, als zur vollständigen Umsetzung des vorhandenen Chromsulfats in Chromacetat nothwendig wäre. Da nun in den bestehenden Vorschriften von Dampfschwarz mit Blauholz meist auch chlorsaures Kali vorkommt, so wurde unwillkürlich das von Storck und de Coninck entdeckte chlorsaure Chromoxyd seit Jahren verwendet. Wir haben in der Vorschrift für das essigsaure Chromoxyd für Dampfschwarz neben essigsaurem Chromoxyd noch unzersetztes Chromsulfat und dieses bildet, wie wir später bei der Besprechung des chlorsauren Chromoxyd sehen werden, mit dem chlorsauren Kali durch doppelte Umsetzung chlorsaures Chromoxyd. Es ist deshalb auch leicht erklärlich, dass je nach Anwendung einer bestimmten Chrombeize und kleinerer oder grösserer Mengen von chlorsaurem Kali in der Druckfarbe bei nicht genügender Oxydation vor dem Dämpfen beim letzteren mürbe Waare entstand.

Man bereitet das oben erwähnte Chromacetat nach folgender Vorschrift.

Essigsaures Chromoxyd 20° Bé.

20 kg Chromoxydhydrat von 77,5 % mechanisch und chemisch gebundenem Wassergehalt werden in
30 l Essigsäure von 7° Bé im Wasserbade gelöst

In ihren Verhältnissen weichen die Acetate des Chroms wesentlich von denjenigen des Aluminiums ab. Chromacetatlosung gibt in der Kälte mit folgenden Aluminiumacetat fällenden Mitteln, wie Natronhydrat, Natriumcarbonat, Ammoniak, Natriumphosphat, Wasserglas, ammoniakalische Seifenlosung, ammoniakalisches Türkischrothol keine Fällung.[1] Eine mit Ammoniak genau neutralisirte Chromacetatlosung gibt mit einer von Ammoniaküberschuss freien und klaren Losung von Türkischrothöl in der Kälte keinen Niederschlag, dagegen entsteht bei 50° C ein starker, bleibender Niederschlag. Verwendet man eine nicht neutralisirte Chromacetatlosung, so trübt sich die Lösung sofort in Folge Ausscheidung von Ricinusolsulfosäure, welche nach Kurzem sich als Oelschicht an der Oberfläche ansammelt. Beim anhaltenden Kochen oder praktisch beim Dämpfen etc. tritt in allen Fällen eine totale Ausfällung ein. Je nach der Art des Fällungsmittels und der Concentration der Lösung ist hiezu ein mehr oder weniger langes Kochen nothwendig; verdünnte Losungen erfordern ein längeres Kochen, damit die Fällung eintritt; namentlich bedarf die Fällung durch Phosphat eines starken Einkochens der Flüssigkeit. Hiebei geht die kalt blauviolette Farbung des mit Alkali versetzten Chromacetates beim Erhitzen zunächst in eine rein grüne über, worauf erst die Bildung des Niederschlages erfolgt. Mit Ammoniak wird die Lösung beim Erhitzen rein purpurfarben, worauf die Fällung eintritt.

B. Reinitzer[2] hat gezeigt, dass eine mit Natriumacetat vorher gekochte Chromlösung in der Kälte durch Aetzalkalien, Ammoniak, Schwefelammonium, kohlensaure Alkalien, kohlensaures Ammoniak, phosphorsaures Natron, Aetzbaryt, kohlensauren Baryt, ebenso wie das reine, gleichviel ob grüne oder violette Chromacetat nicht gefällt werden, dass indessen beim Kochen oder längeren Stehen die Fällung eintritt, ausser bei Natriumphosphat. Das reine Chromacetat lässt sich (s. o.) auf kochendem

[1] Schur, Mittheil. d. technol Gew-Museums, Wien Aug. 1884.
[2] Berichte d. öst. Ges. z Förderg d. chem. Ind 1882, 8

Wasserbade zur Trockene eindampfen, ohne die Löslichkeit in Wasser einzubussen; ebenso verhält sich reines Eisenacetat, während das Aluminiumacetat hiebei einen unlöslichen Rückstand gibt. Getrocknetes Chromacetat lässt sich sogar auf 230° C erhitzen, ohne die Löslichkeit in Wasser zu verlieren.

Uebrigens gibt schon C. Koechlin[1] an, dass das Chromacetat in der Kälte weder durch Alkali, noch durch Alkalicarbonat gefällt wird, weshalb es auf diese Weise auf der Faser nicht fixirt werden kann. Von weiteren im Zeugdruck und der mit diesem verbundenen Glattfärberei zum Theil besonders wichtigen Salzen wollen wir noch folgende erwähnen:

Chromnitrat[2], salpetersaures Chromoxyd, $Cr(NO_3)_3$; es bildet sich durch Lösen von Chromhydroxyd in Salpetersäure oder durch Wechselzersetzung von Chromsulfat und salpetersaurem Kalk oder durch Reduction von Bichromat in Gegenwart von Salpetersäure. Das Salz krystallisirt in purpurrothen Prismen von der Zusammensetzung $Cr(NO_3)_3 + 9\,H_2O$, welche jedoch nicht leicht zu erhalten sind, da die Losung meistens amorphe grune Massen liefert. Die Handelswaare wird als blaue, im durchfallenden Lichte rothe Lösung verkauft. Basische Salze können mittelst Chromhydroxyd, Aetznatron u. s. w. bereitet werden.

Ueber Anwendung von Chromnitrat wurde bereits Bd. I, S. 203 berichtet.

Chlorsaures Chromoxyd. Die Anwendung des chlorsauren Chromoxyds zur directen Entwicklung von Chromgelb auf der Faser ist bereits in Bd. 1, S. 181 u ff. besprochen.

Es hat früher trotz der von den Entdeckern Storck und de Coninck und nachher von Dépierre und Tatarinoff[3] publicirten Erfahrungen einen grossen Eingang in die Druckindustrie aus verschiedenen Gründen nicht finden können. Die oxydirende Einwirkung des bei der Zersetzung des chlorsauren Chromoxyds im Dämpfen entstehenden Chlorperoxydes auf die Faser, welche ohne Zweifel eine Bildung der Witz'schen Oxycellulose zur Folge hat, liess die Fachgenossen bald von den angestellten Versuchen abgehen, die bei der Zersetzung des chlorsauren Chromoxydes im status nascens, wenn wir so sagen dürfen, auftretende Chromsäure zu benützen.

Erst Storck gelang es, durch geeignete Massregeln den gefährlichen Wirkungen des Chlorperoxydes zu begegnen und den interessanten Uebergang des chlorsauren Chromoxydes in Chromsäure für die Technik nutzbringend anzuwenden.

Er erreichte dies dadurch, dass er die Waare vor dem Dämpfen in einer kräftig erwärmten Hänge mit Ventilation oxydirte, so dass das sich entwickelnde Chlorperoxyd Gelegenheit hatte, rasch zu entweichen und also die Faser nicht angreifen konnte. Er beobachtete ferner beim Dämpfen die Vorsichtsmassregeln, nur einzelne Stücke auf einer Rolle aufzuwickeln und den freien Dampf einige Zeit mit voller Kraft durch die fleissig gedrehte Waare durchstreichen zu lassen, so dass der entweichende Dampf das im Dämpfen noch entstehende Chlorperoxyd mitreissen musste.

[1] Bull d. l. soc. ind. de Mulhouse 25, pag 434.
[2] Knecht-Rawson-Löwenthal, Berlin 1900, 440.
[3] Bull. d. Mulhouse, 1877, pag. 349

Später aber ist die Anwendung eine noch bequemere geworden durch die Einführung des Mather- und Platt'schen Oxydationsapparates und wenn man die Waare nach dem Druck dreimal bei 210 ° F. durchlässt und beim Dämpfen die ebenerwähnte Vorsichtsmassregel beachtet, so hat man angegriffene Waare nie zu befürchten.

Werden 50 g des nach Storck's Vorschrift dargestellten, nicht basischen chlorsauren Chromoxyd eine Stunde lang auf 60 ° erwärmt, so verändert die Flüssigkeit ihre Farbe nicht und wird sie mit Sodalosung ausgefällt, so ergeben sich 17,12 g Chromoxyd, bei 70 ° färbt sie sich gräulich und der Chromoxydgehalt geht herunter auf 17,095 g, bei 80 ° wird sie gelbgrün bei einem Chromoxydgehalt von 17,06 g; bei 90 ° erhält sie eine braungelbe Farbe und ihr Chromoxydgehalt beträgt 16,86 g. Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Bleizuckerlosung, nachdem man vorhandene Sulfate durch essigsauren Baryt entfernt hat und erwärmt, so erkennt man die eintretende Chromsäurebildung an der Fällung von gelbem chromsaurem Bleioxyd. Es ist daher besser, bei der Bereitung der Losung nicht wie angegeben kochendes Wasser anzuwenden, sondern die Barytlosung erst auf 70 ° abkühlen zu lassen, bevor man den Chromalaun zusetzt.

Wir haben vergeblich versucht, das chlorsaure Chromoxyd in irgend welcher festen Form zu erhalten, da es sich, besonders wenn es geringe Mengen freier Schwefelsäure enthält, bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Tagen unter Entwicklung von Chlorperoxyd zersetzt.

Wird eine Losung des chlorsauren Chromoxyds gelinde im Kochen erhalten, so entwickeln sich reichlich Gase, welche, in Natronlauge aufgefangen, ein Gemenge von Chlornatrium, chlorsaurem und unterchlorigsaurem Natron liefern. Steigert man die Hitze, so geht das Thermometer von 100 ° auf 102 ° bis 103 ° und es entwickelt sich neben Salzsäure-Gas ein regelmässiger Sauerstoff-Strom; 25 g Flüssigkeit ergaben 675 ccm Sauerstoffgas, somit geben 2 bis 3 ° Temperaturunterschied der Zerlegung des Salzes eine ganz verschiedene Richtung. Der schliesslich zurückbleibende Rückstand besteht aus einem Krystallgemenge von Kaliumsulfat und Chromsäure.

Bei der obenerwähnten Herstellungsweise des chlorsauren Chromoxyds darf man nicht ausser Acht lassen, dass ein Theil des theuren chlorsauren Baryt dazu dienen muss, einen Theil des schwefelsauren Kali des Chromalauns in chlorsaures Kali umzuwandeln, was für die eigentliche Reaction, d. h. den Uebergang des chlorsauren Chromoxyds in Chromsäure, werthlos ist; überdies aber gestattet der hohe Preis des chlorsauren Baryts überhaupt keine allgemeine Anwendung bei Mustern, welche viel Farbe consumiren und musste daher gesucht werden, das chlorsaure Chromoxyd auf billigere Weise herzustellen, was auch Lauber vor mehreren Jahren auf folgende Weise gelungen ist:

Eine Lösung von
60 kg Chromalaun in
80 l heissem Wasser wird mit einer Losung von
20 kg Soda (98 %) in
60 l Wasser gefällt und der entstandene Niederschlag mit warmem Wasser gut ausgewaschen. Nachdem der Niederschlag abgetropft ist, löst man ihn in der Kälte in 10 kg Schwefelsäure von 66 ° Bé, wobei man Sorge zu tragen hat, dass ein kleiner Theil des Niederschlags un-

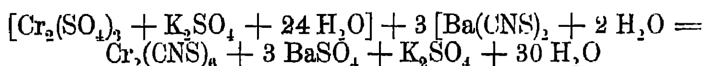
gelöst bleibt, um eine Anwesenheit freier Schwefelsäure zu vermeiden. Man filtrirt von dem zurückgebliebenen Niederschlag ab, gibt eine Lösung von 22 kg chlorsaurem Kali in 50 l Wasser zu, rührt gut durch und lässt einige Tage an einem kühlen Orte stehen. Das schwefelsaure Kali krystallisirt aus und in der Lösung bleibt das chlorsaure Chromoxyd, gemischt mit chlorsaurem Natron, welches von dem im gefällten Chromoxydhydrat befindlichen Natron herrührt, da bekanntlich bei der Fällung von Chromsalzen mit fixen Alkalien stets von den letzteren bedeutende Mengen chemisch gebunden zurückgehalten werden Will man ein von chlorsaurem Alkali möglichst freies chlorsaures Chromoxyd, so nimmt man die Fällung des Chromalauns mit Potasche, anstatt mit Soda vor. Es krystallisirt dann das entstehende schwefelsaure Kali mit dem aus dem chlorsauren Kali entstehenden Sulfat gleichzeitig aus.

Das auf diese Weise hergestellte chlorsaure Chromoxyd hat, abgesehen von dem Gehalt an Alkalisalz, ganz die Eigenschaften des von Storck und de Coninck beschriebenen, nicht basischen chlorsauren Chromoxyds und hat dabei den Vortheil vollständiger Haltbarkeit an der Luft und grösserer Billigkeit. Es enthält ausserdem wegen seiner leichten Darstellbarkeit in concentrirter Form mehr Chromoxyd.

Prud'homme gebrauchte die kochende Lösung des chlorsauren Chromoxyds mit Erfolg, um Anilinschwarz unvergrünlich zu machen.

Chrom-Sulfocyanid oder Rhodanchrom $Cr_2(CNS)_6$.

Nach der Formel:



$$[Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O] + 3\,[Ba(CNS)_2 + 2\,H_2O = Cr_2(CNS)_6 + 3\,BaSO_4 + K_2SO_4 + 30\,H_2O$$

würde man auf 999 g Chromalaun 867 g Rhodanbaryum brauchen. Man zieht jedoch vor, einen kleinen Ueberschuss von Rhodanbaryum anzuwenden und bereitet nach folgenden Vorschriften

Rhodanchrom Ba.

5,480 kg Chromalaun werden in
8 l heissem Wasser gelöst, mit
5,060 kg Rhodanbaryum
versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt.

Rhodanchrom Ca.

5,500 kg Chromalaun werden in
6 l heissem Wasser gelöst und mit
9,250 kg Rhodancalciumlösung 30 %
bis zur vollständigen Umsetzung gerührt.

Vortheilhaft ist es jedoch, analog der oben beschriebenen Herstellung des chlorsauren Chromoxyds käufliches Chromoxydhydrat in einer bestimmten Menge von Schwefelsäure aufzulösen und die erhaltene Lösung mit einer äquivalenten Menge Rhodanbaryum oder Rhodancalcium zu zersetzen.

Wie wir später beim Dampfalizarinroth sehen werden, fixirt Rhodanaluminium weit energischer die Farbstoffe, als das Acetat. Während jedoch das Aluminiumacetat eine verhältnissmässig leicht zersetzbare

Verbindung ist, ist das Chromacetat eine schwer zersetzbare, wie bereits beim Chromacetat angeführt wurde Analog dem Rhodanaluminium verhält sich nun das Rhodanchrom; es gibt seine Base leicht an die Faser ab und man erhält mittelst Rhodanchrom bedeutend kräftigere Nuancen in den Dampffarben als mit dem Chromacetat Ein gründliches Voroxydiren der mit Rhodanchrom gedruckten Waare ist wie bei allen Stücken, welche mit Rhodanfarben gedruckt sind, nothwendig, da die beim Dämpfen entstehenden Zersetzungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure die Waare stark angreifen. Dieses Voroxydiren erfolgt wie beim chlorsauren Chromoxyd.[1]

Chromnitroacetat, essig-salpetersaures Chromoxyd.

Durch Eindampfen einer Lösung von 5 Th. normalem Chromacetat und 1 Th. normalem Chromnitrat wird ein in grünen Tafeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $Cr_2(NO_3)(C_2H_3O_2)_4(OH)$ erhalten. Wird dasselbe aus starker Essigsäure umkrystallisirt, so entsteht das Salz $Cr_2(NO_3)(C_2H_3O_2)_5$.

Nach Witz[2] bereitet man es auf folgende Weise:

In einem ungefähr 30 Liter haltenden Steinguttopf, den man vorher erwärmt hat, um ihn vor Springen zu bewahren, mischt man

3 kg zerstossenes rothes chromsaures Kali mit

4,4 l kochendem Wasser und

2,6 l Salpetersäure von 36° Bé und giesst sofort unter Umrühren mit einem Glasstabe und indem man jedes Mal das Aufhören des Aufbrausens abwartet, halbliterweise eine Mischung von

0,72 l weissem Glycerin von 28° Bé und

4,28 l Essigsäure von 7° Bé zu. Besonders während der ersten Hälfte des Zugiessens von Glycerin und Essigsäure muss das Zusetzen sehr langsam geschehen, da sonst die Reaction durch Abkühlung gestört wird. In letzterem Falle bleibt die Flüssigkeit braun, ungeachtet neuer Zusätze von Glycerin und Essigsäure und trotz späteren viel längeren Kochens im Kessel.

Wenn das Bichromat gelöst ist und die Flüssigkeit nicht mehr schaumt, giesst man sie in einen Kupferkessel mit doppelten Wänden und erhitzt rasch zum Kochen, das man 2 Minuten lang unterhält, d. h. bis die Flüssigkeit in einem Reagenzgläschen betrachtet eine schon dunkelgrüne Färbung angenommen hat. Dann wird sie in den Steinguttopf zurückgegossen und während einer Nacht der Kälte ausgesetzt. Nach dem Dekantiren werden die reichlich gebildeten Salpeterkrystalle mit 0,8 l kaltem Wasser abgewaschen, einige Zeit nachher wird das Waschwasser dekantirt und man lässt die Krystalle abtropfen (letztere, ungefähr $1^1/_2$ kg von 90 % können leicht durch Auflösen und Behandeln mit wenig Kalkmilch, Filtration in der Wärme u. s. w. gereinigt werden). Die beiden dekantirten Flüssigkeiten werden vereinigt und mit Wasser auf 12,66 kg oder 10 l Mordant von $30^1/_4$° Bé gebracht; derselbe ist

[1] Dahin ist die in Knecht-Rawson-Löwenthal 1900, S. 448 erschienene Bemerkung zu berichtigen: „Es besitzt wie Rhodanaluminium die gute Eigenschaft, die Faser nicht anzugreifen.“ Wird nicht bei den Rhodanverbindungen vor dem Dämpfen vorsichtig und gründlich voroxydirt, so ist die Zerstörung der Faser eine geradezu schreckliche. Der Herausgeber.

[2] Bull. de Rouen 1873 pag. 11.

nicht zähflüssig wie z. B. Chromsulfatlösung, bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und man kann ihn leicht verdicken, denn er zersetzt weder Stärkeverdickung, noch coagulirt er Gummiwasser, wenn man ihn den Farbstoffen zumischt

Witz bemerkt, dass 1 g reines und trockenes Alizarin 5 ccm des 30° starken Mordant zur Fixation braucht und gibt eine Skala verschiedener Dampffarben mit diesem Chromnitroacetat, u. zw.

Modificirtes Havraneckgrün	mit	7	Vol.	Mordant	auf	100	Vol. Farbe
Campeche-Schwarz	„	20	„	„	„	100	„ „
Campeche-Grau	„	3	„	„	„	100	„ „
Olive mit Campeche und Quercitron	„	3	„	„	„	100	„ „
Kreuzbeer-Gelb	„	3	„	„	„	100	„ „
Gelbes Cachou	„	$1^1/_2$	„	„	„	100	„ „
Alizarin-Puce	„	20	„	„	„	100	„ „

Nach Gros-Renaud[1] lässt sich das Chromnitroacetat durch doppelte Zersetzung und zwar aus concentrirten Lösungen von salpetersaurem Chromoxyd und essigsaurem Kali nach folgendem Verhältniss herstellen·

$22^1/_2$ l salpetersaures Chromoxyd 41° Bé
12 l essigsaures Kali 37° Bé.

Man kocht dieses Gemenge $^1/_2$ Stunde und nach dem Erkalten giesst man den 35 grädigen Mordant von dem auskrystallisirten Salpeter ab. Das salpetersaure Chromoxyd von 41° Bé stellt er dar aus

4 l Wasser
3 200 g Kaliumbichromat
5 kg Salpetersäure 36° Bé
1 „ Farinzucker. Nach vollendeter Reaction sind es 8 l salpetersaures Chromoxyd 41° Bé. Zweckmässiger und bequemer wäre es ohne Zweifel, das salpetersaure Chromoxyd durch doppelte Zersetzung oder durch Lösen von Chromoxydhydrat in Salpetersäure herzustellen (s. o.)

Das Kaliumacetat von 37° Bé erhält man durch Lösen von

$10^1/_2$ kg weisser und trockener Pottasche in
$21^1/_2$ „ Essigsäure 7° Bé, nach vollendetem Aufbrausen bringt man die Lösung auf 15 l. Man wendet das Kaliumacetat von der Dichte von 37° Bé an, weil es in concentrirterem Zustande Krystalle ausscheidet.

Nach Stein erhält man das essig-salpetersaure Chromoxyd durch doppelte Zersetzung nach folgender Vorschrift·

In 5217 g kochendem Wasser werden gelöst
2609 „ Chromalaun,
1087 „ essigsaures Blei und
1087 „ salpetersaures Blei. Man rührt bis zur vollständigen Umsetzung und lässt absetzen; die Lösung zeigt 12° Bé.

Weinsaures Chromoxyd-Kali. Dieser Mordant dient zur Erzeugung von Anilingrau und wird bereitet, indem man in

3 l warmem Wasser
960 g rothes chromsaures Kali auflöst und in die 45° warme Lösung
1440 g fein gepulverte Weinsäure langsam einrührt. Hiebei ist durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser eine Temperatur-

[1] Bull de Rouen, 1874, pag. 105.

erhohung zu vermeiden, da das grüne Doppelsalz sonst in eine andere Modification übergehen und dadurch seine Eigenschaft theilweise verändern würde.

Noch wollen wir zweier in der Färberei viel verwendeter Chromsalze Erwähnung thun, des Kalium- und des Natriumbichromats, wie auch des im Indigo-Aetzdruck stark gebrauchten Kaliumchromats.

Kaliumchromat, K_2CrO_4, gelbes oder neutrales chromsaures Kali. Dieses Salz bildet gelbe rhombische Prismen und ist leicht in Wasser löslich: 100 Th losen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 60 Th, bei Kochhitze gegen 80 Th. Durch Säuren wird es leicht in das saure Salz umgewandelt.

Das Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$, rothes oder Doppelchromsaures Kali auch einfach Chromkali genannt; es krystallisirt in grossen gelb-rothen triclinen Prismen oder Tafeln; diese sind luftbeständig und enthalten im Gegensatz zum Natronsalz kein Krystallwasser. Seine Loslichkeit in 100 Th. Wasser beträgt nach Knecht-Rawson

bei	0°	10°	40°	80°	100°
	5	8,5	29,2	73	102 Theile $K_2Cr_2O_7$.

Das sehr bittere Salz ist ein starkes Gift und reagirt sauer, verhält sich aber gegen Lakmoid neutral, wahrend das neutrale Salz gegen diesen Indicator alkalisch ist.

Das Kaliumbichromat des Handels ist Verfälschungen selten ausgesetzt, ja es ist nahezu chemisch rein und die früher ab und zu vorgekommene Vermischung mit Natriumbichromat ist, wie ich in Lehne's Färberzeitung s. Zt ausgeführt habe, leicht an den feuchten Flächen der Natronverbindung erkennbar.

Das Chromkali des Handels ist manchmal absichtlich mit schwefelsaurem Kali verfälscht; bei Anwesenheit desselben gibt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, nach dessen Menge man beurtheilen kann, ob eine absichtliche Verfälschung oder nur eine von der Fabrikation herrührende Verunreinigung vorliegt.

Natriumbichromat. $Na_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O$. Doppelt chromsaures Natron. Dieses Salz ist im Allgemeinen dem Kaliumbichromat sehr ähnlich, es enthält jedoch 2 Mol. = 12 Prozent Krystallwasser, zerfliesst an der Luft und ist viel leichter löslich in Wasser. Wegen seines bedeutend geringeren Preises wurde es früher, wie schon bemerkt zur Verfälschung des Kaliumsalzes missbraucht Es krystallisirt in durchsichtigen zerfliesslichen triclinen Prismen oder Tafeln von gelbrother Farbe, reagirt sauer und verliert beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (320°) Sauerstoff, weshalb die geschmolzene Handelswaare stets etwas Chromoxyd enthält. Nach Arthur Stanley[1] lösen sich

bei	0°	15°	30°	80°	100°	139°
	107	109	127	143	163	210 Theile $Na_2Cr_2O_7$.

Krystallisirtes Natriumbichromat ist dem Kaliumbichromat annähernd gleichwerthig; das Molekulargewicht des Natronsalzes ist nämlich 299 und das des Kalisalzes 295; das des wasserfreien Natronsalzes $Na_2\,Cr_2\,O_7$ ist 263 (in runden Zahlen).

[1] A. Stanley, Journal Society Dyers and Colourists 1886, 148. Knecht-Rawson-Löwenthal. 1900, S. 448.

Specifisches Gewicht wässeriger Lösungen von Natriumbichromat:

% $Na_2Cr_2O_7$	Spec Gew.	% $Na_2Cr_2O_7$	Spec Gew	% $Na_2Cr_2O_7$	Spec. Gew	% $Na_2Cr_2O_7$	Spec Gew	% $Na_2Cr_2O_7$	Spec. Gew.
1	1,007	11	1,078	21	1,147	31	1,216	41	1,287
2	1,014	12	1,085	22	1,153	32	1,224	42	1,294
3	1,021	13	1,092	23	1,159	33	1,231	43	1.300
4	1,028	14	1,099	24	1,165	34	1,238	44	1,307
5	1,035	15	1,105	25	1,171	35	1,245	45	1,313
6	1,042	16	1,113	26	1,178	36	1,252	46	1,319
7	1,049	17	1,120	27	1,185	37	1,259	47	1,325
8	1,057	18	1,127	28	1,193	38	1,266	48	1,330
9	1,064	19	1,134	29	1,201	39	1,273	49	1,336
10	1,071	20	1,141	30	1,208	40	1,280	50	1.343

Die Handelswaare wird krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser oder in geschmolzenen theilweise entwässerten Massen (Stücke von 3—5 cm Breite, Brocken etc) hergestellt; ihr Gehalt schwankt zwischen 84 und $98^1/_2$ % wasserfreiem Natriumbichromat.

Beim Chromiren dunkler Waare, wie Cachou, Blauholz, beim Nachbehandeln mit substantiven Farbstoffen gefärbter Waare u. a. ersetzt das Natronsalz das Kaliumbichromat nahezu vollständig, im Druck und Färben von Chromgelb- und Orange (s. Bd. I.) ist letzteres nicht dadurch ersetzbar.

Chromhydroxyd in alkalischer Lösung[1] (H. Koechlin's alkalische Chrombeize. Natrium Chromit[2].) Zur Bereitung dieser Beize empfahl H. Koechlin zu mischen: 2 Maass Chromacetat, 1,125 sp. Gew. (16° Bé), 2 Maass Aetznatronlauge, 1,33 sp. Gew. (36° Bé), und $^1/_2$ bis 1 Maass Wasser; im Bedarfsfalle kann auf je 5 Maass dieser Mischung noch 1 Maass Natronlauge zugesetzt werden; nimmt man zu wenig Natronlauge z. B. nur $1^1/_2$ statt 2 Maass im Anfang, so wird die Losung schlammig und gallertig.

Das Chromacetat wird durch Fällen von Chromhydroxyd mit Soda und Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in Essigsäure hergestellt.

Henri Schmid[3] erspart die Kosten der Essigsäure und löst den Niederschlag von Chromhydroxyd aus 1000 Th. Chromalaun und 330 Th. Soda (98%) in 50 Th. (nach Gewicht) Natronlauge 1,25 sp. Gew. (29° Bé).

Die Anwendung dieser Beize geschieht einfach in der Weise, dass die Waare mit der Lösung gleichmässig getränkt wird (Stückwaare am besten durch Klotzen) und dann etwa 24 Stunden liegen bleibt, wodurch sich die Beize von selbst spaltet und Chromhydroxyd in der Faser ablagert; alsdann wird gespült, theils um die Beize vollständig zu zersetzen, theils um deren Ueberschuss und das ausgeschiedene Natron zu entfernen. Dieses Beizverfahren ist in chemischer Beziehung durchaus nicht dem Beizen mit Thonerde-Natron vergleichbar, indem die Zer-

[1] Knecht-Rawson-Löwenthal 1900, S 451.
[2] Dingler's polyt. Journ. (1884) 254, S 132 und (1885) 258, S. 458.
[3] Dingler's polyt. Journ (1885) 258, S 468.

setzung der Chrombeize schon durch blosse Berührung mit der Faser (Spaltung, Contactwirkung, Katalyse?) stattfindet und Befestigungsmittel — im Gegensatz zum Verhalten des Thonerde-Natron überflussig und wirkungslos sind.

Die alkalische Chrombeize ist nicht sehr beständig Nach ein bis zwei Tagen geht eine vollständige Zersetzung und Ausscheidung von Chromhydroxyd vor sich. Durch Zusatz von Glycerin kann dies zwar verhindert werden, allein dadurch wird auch die Beizwirkung stark geschwächt. Da das Bad in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Aetznatron klar bleibt, so setzt man eine bekannte Menge desselben zu der Flüssigkeit zu, um sie aufzubewahren, und stumpft dies überschüssige Aetznatron mit Chromhydroxyd ab, bevor man das Bad wieder benutzt. Je ätzender diese Lösung ist, desto besser beizt sie und es wird nur wenig Chromhydroxyd auf die Faser gefällt, wenn nicht genügend Alkali zugegen, selbst wenn die Losung ganz klar ist. Andererseits schrumpft die Waare durch Mercerisiren bedenklich ein, wenn das Bad sehr viel freies Aetznatron enthält und es ist daher eine gute Mitte zu wählen.

Ein vereinfachtes, von H. Koechlin an Knecht mitgetheiltes Verfahren ist das folgende: 200 g Chromalaun, 1 Liter Wasser und $^1/_2$ Liter Aetznatronlauge 1,355 sp Gew. (38° Bé) werden gemischt; durch diese Losung werden die Stücke gezogen (gepflatscht), für 24 Stunden aufgebäumt, dann durch kochendes Wasser gezogen, gut gespült und gefärbt.

H Köchlin's alkalische Chrombeize ist eine der besten bisher vorgeschlagenen Chrombeizen für Baumwolle. Leider ist sie wegen ihrer ätzenden Wirkung auf die Hände der Arbeiter nicht gut fur Garne in Strangform verwendbar. Auch kann sie nicht auf geölte Zeuge gebraucht werden, da sie das Oel von der Faser zieht. Hingegen eignet sie sich vorzüglich für nicht geölte Zeuge, Cops und lose Baumwolle.

Von Gallois hat im Moniteur scientifique (Januar 1900) eine neue Chrombeize gebracht, welche nach Henri Schmid[1] aus Chromchromaten von der Formel Cr_2O_3 3 CrO_3 besteht und sich fast ebenso leicht auf der Faser fixirt, als die alkalische Chrombeize von H. Koechlin, vor welcher aber das Gallois'sche Produkt den wichtigen Vortheil hat, dass es die Faser gar nicht angreift. Dadurch hat es sich in der Färberei der Baumwolle eingeführt, da die Koechlin'sche Chrombeize wegen der oben angeführten Uebelstände ungern verwendet wurde. Ein Einlaufen der Faser tritt bei der Chromchromatbeize nicht ein. Die Anwendung des neuen Präparates ist viel einfacher, als die der bisher gebräuchlichen; man lässt die mit Soda abgekochte Baumwolle uber Nacht in der Beize liegen, verhängt, fixirt durch verdünnte Sodalösung (12 bis 15 g Soda auf 1 Liter) bei 50°, wäscht aus und färbt. Man erhält tiefe, echte Nüancen. Wegen ihres Gehaltes an Chromsäure ist die Beize etwas lichtempfindlich; man darf daher die gebeizte Baumwolle nicht den directen Sonnenstrahlen aussetzen, besonders sie nicht in der Sonne trocknen. Für Beizen von Stücken nimmt man das essigchromsaure Salz des Chromoxyds, während man bei Garnen chlorchromsaures Chromoxyd verwendet. Die beiden Gallois'schen Beizen G A I und G A II für Stücke, von denen die erste eine ausgedehnte Ver-

[1] Lehne's Färberzeitung, 1900 SS. 127 und 160.

wendung in der Färberei gefunden hat, während die zweite durch andere ähnliche Beizen z B. Bisulfit ersetzt werden kann, sind den Hochster Farbwerken durch ein Deutsches Patent geschutzt.

Die Herstellung von Gallois's Beizen beruhen auf der Thatsache, dass mit löslichen Chromaten versetzte Chromsesquioxydlosungen leicht Chromoxyd an die Faser abgeben, wenn man die damit behandelte Waare dämpft oder der Luft aussetzt. Durch Spulen oder Passiren durch eine schwache Sodalosung ist die Faser dann mit Chromoxyd gebeizt, welches Farbstoffe gut annimmt. Ebenso verhalten sich Thonerde- und vielleicht auch Eisensalze, so dass man durch Anwendung gemischter Beizen und darauffolgendes Färben mit Alizarin u a. eine grosse Reihe verschiedener Nüancen erzielen kann. Um die Beize völlig zu fixiren, genügt ein 12—24 stündiges Verhängen an einem 30° R. warmen Orte oder ein 7 bis 15 Minuten langes Dämpfen. Nach der oben angegebenen Sodapassage wird gewaschen und gefärbt. Gallois gibt als Beispiel für eine Chrombeize, die auch als Druckfarbe dienen kann und unter welcher sich ein gutes Weiss reserviren lässt, folgendes Beispiel:

Chrombeize: 1 kg Chromalaun wird gelöst, mit 800 g Krystallsoda gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, abfiltrirt und in 200 g Schwefelsäure von 66° Bé gelost. Diese Lösung wird zu 5100 ccm (9° Bé) verdünnt; sie enthält ungefähr 3% Cr_2O_3; hiezu kommen 148 g Kaliumbichromat und eventuell um ein Angreifen der Faser im Dämpfen zu verhindern, 200 g Natriumacetat.

Druckfarbe:

Stärke	75 g
Kartoffelstärke	25 „
Chromsulfat 9° Bé	1 l
Olivenöl	10 ccm.

Man kocht, lässt bis zu lauwarm abkühlen und gibt 30 g Bichromat und 40 g Natriumacetat zu. Diese Druckfarbe wird nach Bedarf verdünnt.

Weissreserve:

Rostgummi	5 kg
Wasser	8 l
Citronensäure kryst.	4 kg
Olivenol	10 g.

Fixation des Chromoxyds auf der Faser mittelst Fettsäuren.

Die Bad. Anilin- und Sodafabrik brachte schon 1883 ein Verfahren hauptsächlich zum Färben von Cörulein und Alizarinblau, welches sich auf sehr rationelle Art an das Princip des in der Türkischrothfärberei ausgeübten Beizens anlehnt, d. h. man schlägt Chrom auf geölter Faser als fettsaures Salz nieder. Das Verfahren gestattet die Anwendung wohlfeiler Chromsesquioxydverbindungen und überdies trägt die Gegenwart von Fettsäure im Lack wesentlich zur Solidität des letzteren bei. Man bringt die Baumwolle in ein Bad von 30 bis 40 g Turkischrothol i/l, windet oder schleudert aus und trocknet bei 50 bis 60°. Als Chrombeize wendet man basisches Chromchlorid an, wie es durch Auflösen von gefälltem Chromhydroxyd in einer zur vollständigen Lösung unzu-

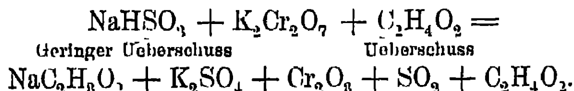
reichenden Menge Salzsäure erhalten wird. Die geölte Waare wird in das 10-grädige Chlorchrom eingeweicht, 2 bis 3 Stunden darin gelassen, geschleudert und ausgewaschen. Zur Vervollständigung der Fällung und Entfernung aller Mineralsäure wird durch essigsaures Natron 5 g i/l genommen und wieder gewaschen. Die Waare ist nun zum Färben fertig. Kalkhaltiges Wasser soll durch Essigsäure neutralisirt oder angesäuert werden, um der Bildung unlöslichen Kalklackes von Alizarinblau oder Corulein vorzubeugen. Helle Tone erfordern 3 % von Alizarinblau S oder Cörulein S, dunkle Tone 6 %

Man erwärmt die Flotte langsam und allmählig; lose Baumwolle wird 2 Stunden bei 70 bis 80° darin gehalten, Garn oder Stoff wird 1 Stunde gekocht. Nach dem Färben wird gedampft und zwar für lose Baumwolle direct, für Garn oder Stoff nach vorhergegangenem Wiederolen. Waschen und Seifen bilden Schluss der Operation. Auf derselben Chrombeize können Alizarin und Nitroalizarin unter ganz gleichen Bedingungen gefärbt werden.

Bessere Resultate erhält man nach den Angaben derselben Fabrik in folgender Weise: Für helle Tone wird die Baumwolle über Nacht in Chlorchrom von 20° Bé eingelegt, dann abgewunden und in fliessendem kalkhaltigem Wasser gut ausgewaschen. Für mittlere Töne folgt auf dieses Beizen ein weiteres mit Türkischrothöl und Chlorchrom von 20° Bé, für dunkle aber mit Türkischrothol, Sumach und Chlorchrom von 20° Bé, wie vorher. Für helle Töne soll man Garne auch durch einstündiges Kochen in einer Lösung von 20—25 Th. essigs. Chrom 20° Bé in 1000 Th. Wasser und folgendes Spülen beizen können, während Gewebe in einer Lösung von essigsaurem Chrom 20° Bé geklotzt, getrocknet, 1 Stunde bei $^1/_2$ kg ($^1/_2$ Atm.) Druck oder 2 Stunden ohne Druck gedämpft und schliesslich gut gespült werden sollen.

Fixation von Farbstoffen durch Reduction von Chromsäure.

Blondel[1] versuchte zuerst die Reductionsfähigkeit der Chromsäure im Kaliumbichromat durch Natriumbisulfit zur directen Entwicklung des Chromoxyds auf der Faser zu verwenden, um so die Farbstoffe ohne vorhergehende Bereitung von Chromacetat oder von Chromnitroacetat zu fixiren. Die Reaction geht nach folgender Formel vor sich:



$$\underset{\text{Geringer Ueberschuss}}{NaHSO_3} + K_2Cr_2O_7 + \underset{\text{Ueberschuss}}{C_2H_4O_2} =$$
$$NaC_2H_3O_2 + K_2SO_4 + Cr_2O_3 + SO_2 + C_2H_4O_2.$$

Durch das Zufügen der Essigsäure wird die Fixation der Farbe durch leichteres Freiwerden der schwefligen Säure beschleunigt; dieses Hülfsmittel ist übrigens in nur sehr verdünnten Farben nöthig, wo begreiflicher Weise die Reaction langsamer vor sich geht. Das Natriumbisulfit, welches dem Kaliumbichromat gegenüber in leichtem Ueberschuss vorhanden sein muss, wird durch die Essigsäure unter Austreibung der reducirenden Säure unter Bildung von Natriumacetat zerlegt. Anderseits wird die in Freiheit gesetzte schweflige Säure durch die Chromsäure

[1] Bull. de Rouen, 1882, p. 76.

zu Schwefelsäure oxydirt, Kaliumsulfat gebildet und das durch die schweflige Säure gebildete Chromoxyd auf der Faser niedergeschlagen, überschüssige schweflige Säure und Essigsaure entweichen.

Die Methode von A Scheurer[1], das chromsaure Kali mittelst Natriumhyposulfit oder Sulfit zu reduciren, wie das analoge Verfahren von H Koechlin[2] zur Fixation eines gemischten Mordants hat sich wegen verschiedener Schwierigkeiten in der Druckerei nicht einbürgern konnen und müssen wir auf die Originalartikel verweisen.

Ein von E. Knecht[3] ausgearbeitetes Verfahren, dessen Grundlagen gleichzeitig auch von Prud'homme angegeben wurden, beruht auf Reduction eines chromsauren durch ein schwefligsaures Salz: 50 g Kaliumbichromat, 100 Natriumbisulfat 1,27 spec. Gew. (32° Bé.) und 100 g Ammoniakflüssigkeit werden mit Wasser auf 1 Liter eingestellt, indem man zunächst Ammoniak und Bisulfit mischt und dann das gelöste Bichromat zusetzt. Die Mischung bleibt in Folge des grossen Ueberschusses von Ammoniak klar, ohne sich zu zersetzen; wenn jedoch das Ammoniak durch Kochen oder Verdunsten entweicht, so wird die Chromsäure schnell zu Chromhydroxyd reducirt. Baumwollene Stückwaare wurde mit einer solchen Lösung getränkt, getrocknet und gedämpft, und im Grossen angestellte Versuche lieferten vorzügliche Ergebnisse ohne die geringste Schwächung der Faser. Bessere Ergebnisse erhält man nach W. M Gardner bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse. 50 g Kaliumbichromat, 260 g Natriumbisulfit 1,27 spec. Gew. und 100 g Ammoniak in 1 Liter Flussigkeit[4]. Nach Sansone kann man auch mit Bichromat, Salpetersäure und Glycerin kräftige Beizungen erzielen; in diesem Falle wird die Chromsäure durch das Glycerin reducirt.

Untersuchung der Chromverbindungen.

Da der Chromalaun wie bereits erwähnt nur selten mehr als Ausgangsmaterial zur Bereitung der Chrom-Mordants dient und letztere jetzt allgemein aus Chromoxydhydrat, zum kleinen Theile auch mittelst Kalium-Chromat dargestellt werden, so wollen wir nur die analytische Untersuchung dieser beiden Verbindungen besprechen.

Dem Chromoxydhydrat, wie es von den Alizarin-Fabriken geliefert wird, haftet von der Darstellungsweise herruhrend mehr oder weniger kohlensaures Alkali und mechanisch gebundenes Wasser an

Durch vorsichtiges Glühen kann man den Gehalt an mechanisch und chemisch gebundenem Wasser bestimmen; er beträgt beilaufig 77 %. Das kohlensaure Alkali lässt sich auch durch mehrfaches Auslaugen mit siedendem Wasser nicht entfernen und es ist daher nothwendig, eine directe Chrombestimmung im Chromhydroxyd durchzuführen; zu diesem Behufe wird eine gewogene Menge desselben im Platintiegel mit Soda und Salpeter aufgeschlossen und das ausgelaugte chromsaure Alkali mit einer frisch bereiteten Lösung von Eisendoppelsalz, welche mit Schwefelsäure angesäuert wurde, titrirt.

[1] Bull de Mulhouse, 1882, p 42
[2] Wagner's Jahresberichte 1882, p 986
[3] Knecht-Rawson-Löwenthal 1900, 456
[4] Journ, Soc Dyers & Colourists 1897, 109.

Sobald alles Eisenoxydulsalz durch die Chromsäure in Eisenoxydsalz übergeführt und nur eine Spur Eisenoxydulsalzlosung vorhanden ist, wird ein Tropfen der Flüssigkeit mit einer frisch bereiteten Ferridcyankaliumlosung zusammengebracht einen Niederschlag von Berlinerblau hervorrufen.

Ebenso kann man die aus Chromhydroxyd erhaltene Alkalichromatlosung mit Salzsäure in der Hitze zersetzen, das frei werdende Chlor in Jodkaliumlosung leiten und das ausgeschiedene Jod mittelst Natrium-Hyposulfit oder Arseniklösung titriren.

Die quantitative Bestimmung der Chromsäure im neutralen oder sauren chromsauren Kali erfolgt nach dem soeben beschriebenen Titrationsverfahren. Die Ueberfuhrung des chromsauren Alkalis in chromsaures Bleioxyd oder chromsauren Baryt ist umständlicher und durchaus nicht genauer.

Kaliumbichromat enthält selten normales Chromat, im Natriumchromat sind aber zuweilen bedeutende Mengen desselben zu finden; seine Anwesenheit ist mit Lackmus leicht nachzuweisen: ist neutrales Chromat in der Lösung des zu untersuchenden Salzes, so wird rothes Lackmuspapier blau gefärbt, ist aber alle Chromsäure als Bichromat vorhanden, so wird weder rothes noch blaues Papier verandert; ist aber freie Säure zugegen, so wird blaues Papier geröthet. Es kann also das normale Chromat im Bichromat nach R. T. Thomson[1] mit Normalsäure und Lackmuspapier bestimmt werden, wie auch die freie Chromsäure mittelst $^1/_{10}$ normaler Natronlauge.

IV. Die Kalksalze.

Von den in der Druckerei verwendeten Kalksalzen ist eines der wichtigsten als Ausgangspunkt für beinahe alle derselben die

Kreide, Calciumcarbonat, $CaCO_3$.

Die Anforderungen, welche wir an den in Form von Kreide angewendeten kohlensauren Kalk stellen, sind in erster Linie möglichst feine Vertheilung; sie soll gut geschlemmt sein, damit Sand und grobe Theile entfernt sind, soll sich mit Wasser leicht anreiben und vermischen lassen und soll namentlich keine kohlensauren oder caustischen Alkalien enthalten. Auf letztere prüft man, indem man 100 g Kreide mit einem moglichst geringen Quantum heissen destillirten Wassers auswäscht und dieses Waschwasser mit Phenolphtaleïn als Indicator, falls es eine tiefrothe Farbe angenommen hat, mit $^n/_{10}$ Normalsäure titrirt.

Die Kreide soll moglichst eisenfrei sein; um sie darauf zu prüfen, löst man sie in Salzsäure, von welcher man sich durch Zusatz von Blutlaugensalz überzeugt hat, dass sie eisenfrei ist, filtrirt, fügt der Lösung etwas Salpetersäure zu und erwärmt, worauf man mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung versetzt. Es darf nur eine schwache Bläuung eintreten; würde ein merklicher Niederschlag entstehen, so wäre die Kreide zu verwerfen.

Chlorcalcium oder Calcium Chlorid $CaCl_2$. Dieses Präparat wird nur noch wenig in manchen Fabriken bei der Herstellung von

[1] Knecht-Rawson-Löwenthal 1900, 1880. — Chem. News 1885, 52, 29.

Alizarinroth und Rosa verwendet; wir wollen trotzdem nicht unterlassen, seine Herstellungsweise kurz anzuführen: Es wird durch Losen von kohlensaurem Kalk in Salzsäure erhalten, bei einem Eisen- und Mangangehalt des kohlensauren Kalkes löst man denselben bis zur schwach sauren Reaction in Salzsäure, durch Zusatz von Chlorwasser, bis die Lösung schwach darnach riecht, werden Eisen und Mangan oxydirt und durch Digeriren mit Kalkmilch, welche man bis zur schwach alkalischen Reaction hinzufügt, gefällt. Man filtrirt und neutralisirt das basisches Chlorcalcium enthaltende Filtrat mit reiner Salzsäure. Das Chlorcalcium des Handels bildet eine weisse porose oder dichte geschmolzene Masse, bildet auch Krystalle mit 6 Mol Wasser. Es ist sehr leicht loslich und äusserst hygroskopisch. 100 Th. Wasser losen nach Knecht bei 10° 63 Th., bei 40° 120 Th., und bei 60° 139 Th. $CaCl_2$. Eine wässerige Lösung, welche 325 % des Salzes enthält, siedet bei 180° C.

Rhodancalcium oder Calcium Sulfocyanid $Ca(CNS)_2$. Krystallisirt mit 2 Mol Wasser und ist äusserst leicht loslich. Eine aus Gaswasser bereitete unreine Losung von Rhodancalcium wird zur Bereitung anderer Rhodansalze für den Zeugdruck gebraucht. Das weitaus wichtigste Kalksalz, welches in der Druckerei Anwendung findet, ist

Essigsaurer Kalk oder Calciumacetat. $Ca(C_2H_3O_2)_2$. Die Hauptbedingung für dieses Präparat ist, dass es in allen Fällen frei von Eisen sei, wo man es mit gegen Eisen empfindlichen Farben zu thun hat, also ganz besonders bei Alizarinroth- und Rosa. Man bereitet daher auch gewöhnlich zweierlei Losungen u. zw. eine eisenfreie nach dem unten beschriebenen Verfahren und eine gewöhnliche, welche mehr als Spuren von Eisen enthalten kann, durch einfaches Auflösen von Schlemmkreide in Essigsäure. Der reine essigsaure Kalk wird auf folgende Weise bereitet:

3 kg Aetzkalk werden mit
10 l Wasser geloscht und
18 l Essigsäure 7° Bé nach und nach eingerührt.

Man filtrirt, überzeugt sich mit rothem Lackmuspapier von der Alkalität der Lösung, was das Fernsein von Eisen und Kupfer bedingt und bringt nun mit Wasser auf die gewünschte Grädigkeit. Vor der Verwendung versetzt man mit von Eisen und Kupfer freier Essigsäure bis zur sauren Reaction:

Essigsaurer Kalk für Alizarinroth- und Rosa.
20 kg basisch essigsaurer Kalk von 10° Bé
600 g Essigsäure 7° Bé.

Der graue oder braune holzessigsaure Kalk des Handels dient nur zur Herstellung der technischen Essigsäure.

V. Die Magnesiasalze.

Im Zeugdruck findet seit der von Horace Koechlin publicirten Arbeit über Anwendung gemischter Mordants zur Fixation von Anilinfarben besonders Anwendung das

Magnesiumacetat $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$. Essigsaure Magnesia; sie ist sehr leicht loslich und kann durch Wechselzersetzung von Magne-

siumsulfat und Bleiacetat oder durch Losen von Magnesia oder Magnesit in Essigsäure dargestellt werden Beim Dämpfen auf Kattun wirkt es als kräftiges Alkali Magnesiumacetat wurde von H. Koechlin zur Bereitung „gemischter“ Beizen in Verbindung mit Aluminiumacetat und Chromacetat empfohlen, da Thonerde und Chromoxyd, wenn sie zusammen mit Magnesia aus ihren Salzen gefällt wurden, in Aetzalkalien unloslich sind und die so erzeugten Doppeloxyde aus Thonerde oder Chromoxyd und Magnesia sich als besonders gute Beizen bewähren.

Essigsaure Magnesia 20° Bé.

235 g schwefelsaure Magnesia 22°
120 g essigsaures Blei
162 g Wasser.

Schwefelsaure Magnesia 22°.

330 g Bittersalz kryst.
670 g Wasser.

Essigsaure Magnesia 30° Bé.

22,5 kg kohlensaure Magnesia werden in
60,0 Essigsäure 7° gelost, man erhält 75 kg Magnesia-Mordant von 30°

Magnesiumsulfat, schwefelsaure Magnesia $MgSO_4 + 7 H_2O$, Bittersalz genannt, ist in Wasser leicht loslich, bei 15° in 3 Th. Es wird in der Appretur verwendet, wozu es frei von Magnesiumchlorid sein muss, da dieses durch die beim Kalandern angewendete Hitze Salzsäure abspalten und daher die Faser angreifen kann.

VI. Kupferverbindungen.

Die Kupferverbindungen spielen theils eine Rolle als Oxydationsmittel, theils als Mordants, theils als beides zugleich: Auf der Fällbarkeit des Catechin durch Kupferoxyd beruht die Anwendung des Kupfervitriols in der Continue-Glattfärberei; das salpetersaure Kupfer benützt man in Mischung mit Chlorammonium als Oxydationsmittel zur Fixation des Catechins und kann man, wie wir später sehen werden, durch Zufügen von Thonerde- oder Eisensalzen zur Cachoulösung allein sowohl, als auch damit verbundenes der Oxydation und Fixation des Catechins folgendes Ausfärben in Alizarin schone Modetöne hervorbringen. Nach Camille Koechlin wirkt die Mischung in der Weise, dass sich durch doppelte Zersetzung Kupferchlorid bildet; dieses wird durch das Catechin reducirt und geht in Kupferchlorür über, welches im Chlorammonium aufgelóst bleibt und in der Hänge durch Sauerstoffaufnahme wieder zu Kupferchlorid wird, wodurch es von Neuem die Fähigkeit erlangt, auf einen ferneren Theil der organischen Substanz einzuwirken.

Das essigsaure Kupfer dient nur noch selten als Mordant. Schwefelkupfer und Rhodankupfer dienen als Oxydationsmittel für Anilinschwarz.

Die Lichtechtheit mancher Farben, besonders der substantiven wird durch Nachbehandlung der gefärbten Stoffe mit Kupfersalzen ganz

bedeutend erhöht. A. Scheurer[1] vermuthet, dass ein dünnes Häutchen von Kupfer die Farbe umhulle und gegen die bleichende Wirkung des Lichtes schutze, während C. Schön annimmt, dass das Kupfer eine oxydirende Wirkung ausübe und die reducirende Wirkung des Lichtes ausgleiche. Kertész[2] nimmt an, dass bei der Nachbehandlung der Baumwollfarbstoffe ein unlöslicher oder doch schwerloslicher Farblack gebildet werde. Besonders viel verwendet wird dazu

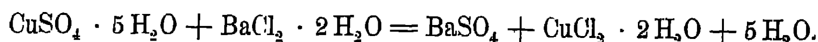
Kupfersulfat, schwefelsaures Kupferoxyd $CuSO_4 + 5\,H_2O$, Kupfervitriol, er bildet grosse, durchsichtige himmelblaue Krystalle, welche an trockener Luft oberflächlich verwittern, gibt bis 220° –240° erhitzt sein ganzes Krystallwasser ab und wird weiss Der so entwässerte Kupfervitriol zieht an der Luft begierig Wasser an und färbt sich wieder blau. Diese Reaction wird benützt, um in absolutem Alkohol etwa vorhandenes Wasser nachzuweisen. Seine Losung reagirt sauer; nach Poggiale lösen:

100 Th. Wasser bei:

0° C	31,61	Th. $CuSO_4,\ 5\,H_2O$
10° „	36,95	„ „ „
20° „	42,31	„ „ „
50° „	65,83	„ „ „
100° „	203,32	„ „ „

Der Kupfervitriol soll möglichst wenig Eisen enthalten, da dasselbe die reinen Töne des Cachou beeinträchtigen würde Soll Kupfervitriol auf seine Reinheit geprüft werden, so leitet man in die mit Salzsäure angesäuerte Losung hinreichend lange Schwefelwasserstoff ein, filtrirt das gefällte Schwefelkupfer ab und verdunstet das Filtrat zuletzt unter Zufügen einiger Tropfen conc. Salpetersäure. Hinterlässt dieser Rückstand nichts Feuerbeständiges, so war der Kupfervitriol rein. Im entgegengesetzten Falle nimmt man den Rückstand in Salzsäure auf, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, filtrirt einen etwaigen Niederschlag von Eisenhydroxyd ab und weist im Filtrat das Zink als weisses Schwefelzink mittelst Schwefelammonium nach. Hat man auf diese Weise mehr als Spuren Eisen gefunden, so wird dasselbe auf folgende Weise bestimmt: Etwa 5 g werden in 110 ccm Wasser gelöst, einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt und gekocht. Nach dem Erkalten wird auf etwa 300 ccm verdünnt und mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Das so gefällte Eisenoxyd wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird auf dem Filter gewaschen, getrocknet und nach dem Gluhen gewogen.

Kupferchlorid $CuCl_2 + 2\,H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Kupfer oder durch Lösen von Kupferoxyd oder Kupfercarbonat in Salzsäure, leichter durch doppelte Umsetzung von Kupfervitriol mit Chlorbarium·



$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O + BaCl_2 \cdot 2\,H_2O = BaSO_4 + CuCl_2 \cdot 2\,H_2O + 5\,H_2O.$$

[1] Knecht-Rawson, 1900, 511 — Bull de Mulh. 1891, 82. 1892, 590. 1898, 277.
[2] Lehne's Färberztg. 1897, 17.

Theoretisch wurden auf 249,6 g Kupfervitriol 244,4 g Chlorbarium anzuwenden sein, man verfährt aber besser wie folgt:

1 kg Kupfervitriol wird in
1 l kochendem Wasser gelöst und eine Lösung von
980 g Chlorbarium in
1 l Wasser eingerührt. Nach dem Absetzen giesst man die klare Lösung ab, die zur Verwendung kommt.

Kupferchlorid kommt in leicht löslichen grünen rhombischen Krystallen in den Handel; es ist sehr zerfliesslich und wird vielfach zum Zwischenkupfern von Eisfarben, wie Dianisidinblau (Azophorblau) und Solidgrün O der Farbwerke Höchst verwendet. Für letzteres wird aus ihm eine alkalische Kupferlösung bereitet, auf welche wir zurückkommen werden.

Kupfernitrat, salpetersaures Kupferoxyd $Cu(NO_3)_2 + 3\ H_2O$ ist wegen seiner leichten Zersetzungsart in mässiger Wärme ein kräftiges Zersetzungsmittel; man verwendet meistens die beim Aetzen der Druckwalzen abfallenden Lösungen, welche man mit Kupferdrehspähnen unter schwachem Erwärmen sättigt und stellt die Lösung auf 40° Bé. Durch doppelte Zersetzung erhält man

Salpetersaures Kupfer 48° Bé.

3325 g Kupfervitriol und
4413 g sapetersaures Blei werden mit
$2^1/_4$ l kochendem Wasser übergossen und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Man lässt absetzen und verwendet die klare Lösung.

Kupferacetat, essigsaures Kupfer (kryst. Grünspahn) $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ erhält man durch Lösen von Kupferoxyd, Grünspahn oder Kupfercarbonaten in Essigsäure; es kommt im Handel in tief blaugrünen Krystallen vor, welche durch Verwittern einen hellgrünen Anflug erhalten. In den Druckereien wird es auch durch doppelte Umsetzung nach folgender Vorschrift bereitet: 5000 g Kupfervitriol und 3750 g Bleizucker werden mit 10 l heissem Wasser übergossen und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt.

Das Salz löst sich in 13,4 Th. kaltem und in 5 Th. heissem Wasser, auch in Alkohol; beim Kochen scheidet die Lösung Essigsäure ab.

Das basische Kupferacetat oder blauer Grünspahn, $2\ Cu(C_2H_3O_2)(OH) + 5\ H_2O$ kommt in grünlichblauen Kugeln im Handel vor und ist zumeist mit basischem Kupfercarbonat, oft auch mit beigemengtem Gyps verunreinigt. Bei Behandlung mit Wasser zersetzt sich das Salz in normales und ein stärker basisches, den grünen Grünspahn $2\ Cu(C_2H_3O_2)_2$, CuO.

Schwefelkupfer (nach J. Thomsen[1] nicht CuS, sondern ein Gemenge von Cu_4S_3 mit Schwefel) stellt man durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Schwefelnatriumlösung auf folgende Weise dar:

1250 g Schwefelblüthe werden in einem emaillirten oder Steinguttopfe mit
5 l Natronlauge von 38° Bé im Wasserbade bis zur vollständigen

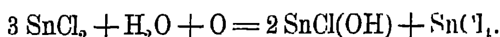
[1]) Dt. chem. Ges. 11, 2043.

Lösung, welche nach 3—4 Stunden erfolgt, unter fleissigem Umrühren erwärmt. Diese Lösung giesst man unter stetem Umrühren langsam in eine Lösung von 6 kg Kupfervitriol in 150 l lauwarmem Wasser, lässt den entstandenen Niederschlag absetzen und wascht ihn durch Decantiren mit lauwarmem Wasser einigemale aus. In die nach der Filtration 12 kg betragende Schwefelkupferpaste rührt man 15 g Schwefelammonium in $^1/_2$ l Wasser ein, um das Schwefelkupfer vor dem Einfluss der Luft, d. h. vor Oxydation zu schützen; es würde sonst etwa gebildetes Kupfersulfat in die Druckfarbe kommen und beim Druck die Stahlrackel angreifen, aus demselben Grunde müssen Druckfarben mit Schwefelkupfer unter möglichst dichtem Verschluss aufbewahrt werden.

Kupferrhodanür, Rhodankupfer, $Cu_2(CNS)_2$, welches ebenfalls zur Erzeugung von Anilinschwarz dient, erhält man durch Fällen einer mit schwefliger Säure oder Eisenvitriol versetzten Kupferoxydsalzlösung mit Rhodankalium.

VII. Zinnverbindungen.

Zinnsalz, Zinnchlorür, $SnCl_2 + 2H_2O$ kommt in hellen feinen Krystallnadeln in den Handel; es ist in 0,37 Th. Wasser löslich. Die klare Lösung[1] trübt sich beim Verdünnen mit Wasser, indem sich infolge von Spaltung des Salzes unlösliches basisches Zinnchlorür (Stannooxychlorid) ausscheidet: $SnCl_2 + H_2O = SnCl(OH) + HCl$. Der gleiche Niederschlag entsteht durch Einwirkung von Luft auf die klare Lösung:



$$3\,SnCl_2 + H_2O + O = 2\,SnCl(OH) + SnCl_4.$$

In gleicher Weise wird krystallisirtes Zinnsalz durch den Luftsauerstoff oxydirt. Das basische Chlorid löst sich wieder auf Zusatz von Salzsäure.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet Zinnchlorür krystallinische Doppelsalze.

In Alkohol ist Zinnsalz leicht löslich.

Die wichtige Rolle, welche das Zinnsalz im Kattundruck spielt, beruht auf seiner energisch reducirenden Wirkung; diese gestattet beispielsweise, das Eisenoxyd oder seine Salze momentan in lösliche Eisenoxydulsalze überzuführen, Manganbister zu ätzen (s. Bd. 1, pag. 213 und ff.), Aetzroth oder Reserveroth in Färbeartikeln herzustellen, Indigweiss für das Applicationsblau zu bereiten u. s. w.

Wir werden später bei der Färberei mit Alizarin einen Artikel besprechen, bei welchem Thonerdemordant mit Zinnsalz gemischt vorgedruckt und nachher Eisenmordant oder Eisen- mit Thonerdemordant gemischt überdruckt wird. Bei der darauffolgenden Oxydation findet zwischen dem Zinnsalz und dem essigsauren Eisen in der Art eine doppelte Umsetzung statt, dass sich Eisenchlorid bildet, während Zinnoxyd auf der Faser fixirt wird. In dem der Oxydation folgenden Abzugsbade, dem „Kuhmistbade“, geht nun das Eisenchlorid in Lösung und setzt sich in

[1] Knecht-Rawson, 1900, S. 495.

dem heissen Kreidebade mit dem kohlensauren Kalk unter Bildung von Eisenoxydhydrat und Chlorcalcium und Entweichen von Kohlensäure um, wodurch das Eisenoxydhydrat in Folge seiner Unloslichkeit unschädlich gemacht wird. Nachdem nun die im Druck auf das Zinnsalz gefallenen und in Chlorid übergegangenen Eisenverbindungen in Lösung gegangen sind, so bleibt an den betreffenden Stellen nur das Gemenge von Thonerde und Zinnoxyd, welches im darauffolgenden Färben mit Alizarin oder Purpurin den rothen Farblack bildet.

Ferner dient das Zinnsalz, wie wir Bd. I, pag. 188 gesehen haben, zur Bereitung von Ferrocyanzinn, dass das Zinnsalz als Mordant in Roth-Druckfarben sowohl, als beim Aviviren d. h. beim Kochen der Waare mit Seife und Zinnsalz im geschlossenen Kessel eine wichtige Rolle spielt, geht aus den Untersuchungen von E. Kopp hervor. Derselbe untersuchte Turkischrothwaare und fand, dass ausser Thonerde, Kalk und Kieselsäure Zinnoxyd im Farblack enthalten sei, obgleich in geringerer Quantität, nämlich im Verhältniss von 1 $SnO_2 + 5\,Al_2O_3 + 10\,CaO$. Die Kieselsäure ruhrt von dem im Kuhmistbade angewendeten Wasserglase her.

Bei der Anwendung des Zinnsalzes ist darauf zu achten, dass dasselbe immer moglichst frisch verwendet wird, da es sich (s. o.) an der Luft unter Bildung von Zinnoxychlorid zersetzt; das abgeschiedene Zinnoxychlorid wird beim Oxydiren natürlich nicht mehr fixirt, sondern in den darauffolgenden Abzugsbädern beim Wegschaffen der Verdickung mit entfernt, so dass die zur vollständigen Bildung von Farblack erforderliche Menge von auf dem Gewebe niedergeschlagener Zinnverbindung nicht mehr vorhanden ist. Aus demselben Grunde müssen auch Druckfarben, welche eine beträchtliche Menge Zinnchlorur enthalten, stets frisch bereitet werden.

Prüfung des Zinnsalzes. Dasselbe kann die Verunreinigungen des metallischen Zinns und der Salzsäure enthalten, wird aber auch häufig mit den Sulfaten des Zinks, Magnesiums und Natriums stark verfälscht; letztere werden im festen Zustande den Zinnsalzkrystallen zugemischt. Zur Auffindung eines Gehaltes an Kupfer, Blei, Eisen, Zink und Magnesium behandelt man die Lösung des Zinnsalzes mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Schwefelammonium, filtrirt nach einigem Stehen in der Wärme die gefällten Metalle von dem in Lösung gebliebenen Zinn ab, wäscht aus, löst den feuchten Niederschlag in Salpetersäure und theilt die Lösung in mehrere Portionen. Blaue Färbung bei Ammoniakzusatz deutet auf Kupfer; verdampft man aus einer anderen Probe die freie Salpetersäure, löst in Wasser und erhält mit Schwefelsäure eine Trübung, so ist Blei anwesend Aus einer dritten, von Salpetersäure durch Abdampfen befreiten Probe fällt man durch Schwefelwasserstoff Blei und Kupfer aus, filtrirt, oxydirt mit Salpetersäure und erhitzt mit Natronlauge, so entstehen rothbraune Flecken von Eisenoxydhydrat und Zink geht in Losung, welches in der alkalischen Lösung von Schwefelwasserstoff weiss gefällt wird. Aus dem Filtrat vom ursprünglichen Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium-Niederschlag fällt man durch verdünnte Salzsäure Schwefelzinn aus, filtrirt und es lässt sich dann nach dem zur Entfernung des Schwefel-

wasserstoffes erfolgten Abdampfen Magnesia durch phosphorsaures Natron nachweisen.

Um die Verfälschungen des Zinnsalzes mit den erwähnten Sulfaten rasch nachzuweisen, versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte klare Lösung des Zinnsalzes mit Chlorbarium; die Menge des erhaltenen Niederschlags von schwefelsaurem Baryt lässt beurtheilen, ob man es mit einer Verfälschung mit den angeführten Sulfaten zu thun hat oder ob die Schwefelsäure von der zur Erzeugung des Zinnsalzes verwendeten Salzsäure herrührt.

Quantitative Bestimmung des Zinns.[1] Etwa 0,25 g Zinnsalz werden in etwas salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit 50 ccm einer 10 %igen Lösung von Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) und 50 ccm einer 10 %igen Lösung von Natriumbicarbonat versetzt, man fügt ein wenig Stärkelösung zu und titrirt mit Zehntelnormal-Jodlösung, bis eine bleibende blaue Färbung erscheint. 1 ccm $^n/_{10}$ Jod = 0,0059 g Sn

Ziemlich gute Ergebnisse werden auch erhalten durch einfaches Lösen des Zinnsalzes in verdünnter Salzsäure und unmittelbares Titriren mit $^n/_{10}$ Jodlosung ohne Stärke.

Indirecte Bestimmung mittelst Permanganat. $^1/_2$ g des Musters wird in Wasser und Salzsäure gelost und mit Eisenchlorid in gelindem Ueberschuss versetzt, wodurch das Zinnchlorür zu Zinnchlorid oxydirt und das Eisenchlorid zu Eisenchlorur reducirt wird. Die Flüssigkeit wird mit kaltem, frisch gekochtem Wasser verdünnt und das entstandene Eisenchlorür mit Zehntelnormal-Permanganatlosung titrirt. 1 ccm $^n/_{10}$ Permanganat = 0,0059 g Sn.

Doppeltchlorzinn, Zinnchlorid, $SnCl_4 + 5 H_2O$ kommt in weissen Stücken von krystallinischem Gefüge in den Handel. Es dient besonders als Ausgangspunkt zur Herstellung organischer Zinnpräparate für Dampffarben, ausserdem auch zum Aviviren türkischroth gefärbter Waare, wozu man es durch Losen von Zinn in Salpeter-Salzsäure oder durch vorsichtiges Eintragen von Zinnsalz in gleiche Gewichtstheile concentrirter Salpetersäure herstellen kann.

Bronner ubergiesst reines Zinnsalz in einer im Wasserbade stehenden Porzellanschale mit dem gleichen Gewicht reiner rauchender Salzsäure, setzt die vierfache Menge kochenden Wassers, dann auf 500 g trockenes Zinnsalz etwa 90 g chlorsaures Kali hinzu, bis die Anfangs farblose Flüssigkeit sich gelb färbt und Chlorgeruch bemerklich wird. Sollte der geringe Chlorüberschuss nach dem Erkalten nicht verschwunden sein, so lässt er sich durch eine kleine Menge Zinnsalz leicht wegnehmen. Die entstehende Zinnchloridlösung enthält theoretisch 573 g wasserfreies oder 773 g krystallisirtes Zinnchlorid mit $5 H_2O$, in Wirklichkeit resp. 560 und 750 g. Der Chlorkaliumgehalt schadet nichts; war zu wenig Wasser verwendet, so krystallisirt beim Erkalten Doppelsalz von Zinnchlorid und Chlorkalium theilweise aus.

[1] Knecht-Rawson, 1900, S 1385.

Gerlach's Tabelle über den Gehalt wässriger Lösungen an $SnCl_4 + 5H_2O$ bei 15°

Grade Bé	% Gehalt	Grade Bé	% Gehalt	Grade Bé	% Gehalt
1	1,20	26	32,70	51	65,66
2	2,40	27	34,00	52	67,02
3	3,60	28	35,30	53	68,38
4	4,80	29	36,60	54	69,74
5	6,00	30	37,90	55	71,10
6	7,20	31	39,21	56	72,46
7	8,40	32	40,52	57	73,82
8	9,60	33	41,83	58	75,18
9	10,80	34	43,14	59	76,54
10	12,00	35	44,45	60	77,90
11	13,29	36	45,76	61	79,23
12	14,58	37	47,07	62	80,56
13	15,87	38	48,38	63	81,89
14	17,16	39	49,69	64	83,22
15	18,45	40	51,00	65	84,55
16	19,74	41	52,33	66	85,88
17	21,03	42	53,66	67	87,21
18	22,32	43	54,99	68	88,54
19	23,61	44	56,32	69	89,87
20	24,90	45	57,65	70	91,20
21	26,20	46	58,98	71	92,53
22	27,50	47	60,31	72	93,86
23	28,80	48	61,64	73	95,19
24	30,10	49	62,97		
25	31,40	50	64,30		

Das Doppeltchlorzinn soll eisenfrei sein; der Nachweis des Eisens erfolgt wie beim Zinnsalz. Etwa vorhandene Salpetersäure wird nachgewiesen, indem man die mit conc. Schwefelsäure versetzte Zinnchloridlösung mit Eisenvitriollösung vorsichtig überschichtet; an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten entsteht im Fall der Anwesenheit von Salpetersäure eine braune Zone.

Da Zinnchlorid gleichfalls mit unwirksamen Salzen verfälscht vorkommt, so ist eine quantitative Bestimmung rathsam; man führt durch Reduction mittelst metallischem Zink das Zinnchlorid in Chlorür über und titrirt nach der beim Zinnsalz beschriebenen Methode.

Essigsaures Zinnoxydul $Sn(C_2H_3O_2)_2$ bereitet man nach Wolff [1] auf folgende Weise:

200 Th. Zinnsalz werden in 200 Th. Wasser mit 10 Th. Essigsäure von 8° Bé gelöst und mit einer Lösung von 337 Th. kryst. Bleizucker in 400 Th. Wasser von 40° gefällt; das schwere Chlorblei scheidet sich ab, die klare Beize wird abgezogen und muss in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, da sie sich schon an der Luft leicht zersetzt. Beim Erwärmen wird sie bei 30° opalisirend, bei 45° tritt starke Trübung ein und beim Kochen scheidet sich unter Entweichen von Essigsäure zuerst Zinnoxydulhydrat ab, welches beim fortgesetzten Kochen in schwarzes Zinnoxydul übergeht.

[1] H. Wolff, die Beizen. Wien, Hartleben 1885.

Essigsaures Zinnoxyd $Sn(C_2H_3O_2)_4$ erhält man nach folgender Vorschrift:

4 kg Doppeltchlorzinn von 55° Bé und
2 kg kryst. Bleizucker werden mit
1 l kochendem Wasser und
1 l Essigsäure 8° Bé gemischt und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Die Lösung hat bei 15° eine Dichte von 30° Bé und bleibt selbst bei längerem Kochen unverändert.

Oxalsaures Zinnoxyd $Sn(C_2O_4)_2$ wird wie folgt bereitet.

925 g Doppeltchlorzinn werden in
25 l Wasser gelöst und mit einer Lösung von
1695 g kryst. Soda in
25 l Wasser nach und nach versetzt. Das ausgeschiedene Zinnoxydhydrat wird durch Decantiren ausgewaschen, auf's Filter gebracht und auf 15 kg gestellt. Nun erwärmt man es unter Zusatz von 600 g Oxalsäure im Wasserbade auf 65°, wobei wenig Zinnoxydhydrat ungelöst bleiben soll. Die klare Lösung zeigt bei 15° eine Dichte von 4° Bé, wird an der Luft opalisirend, lässt sich aber ohne Zersetzung kochen. Nach Wolff kann man das oxalsaure Zinnoxyd auf folgende Art bereiten. In 21 kg Zinnchloridlösung von 10° Bé trägt man langsam 1500 g trockene reine Schlemmkreide ein, der entstandene Niederschlag wird durch Decantiren so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit oxalsaurem Ammoniak nur noch schwache Trübung zeigt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit einer Lösung von 970 g Oxalsäure in 10 l Wasser auf 50° erwärmt und soll das Gesammtquantum der Beize 20 l betragen; sie zeigt 9,5° Bé und hat im Uebrigen dieselben Eigenschaften, wie die vorhergehend beschriebene Aus dieser Lösung bereitet man

Rhodanzinn $Sn(CNS)_4$, indem man 20 l derselben mit einer Lösung von 1500 g Rhodancalcium in 5 l Wasser versetzt; die klare Flüssigkeit zeigt 4° Bé und lässt sich ohne Zersetzung kochen.

Diese Darstellungsmethode wurde zuerst von Brandt[1] mitgetheilt. Nach Noelting zersetzt sich die Lösung beim Abdampfen unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Abscheidung von Zinnsäure; mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, geht es unter Gasentwicklung in schwefelsaures Zinn über, ohne dass Trübung stattfindet Witz bereitet Rhodanzinn durch Lösen von Zinnoxydhydrat in Schwefelsäure und Zersetzen mit Rhodanbarium.

In neuerer Zeit empfehlen C. H. Böhringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh das milchsaure Zinnoxyd im Alizarindampfroth an Stelle der essigsauren Zinnverbindungen und behaupten, dass bei Anwendung von milchsaurem Zinnoxyd die Lackbildung eine vollständigere sei und ein Abflecken nicht eintrete In der That werden wir später in Mustern, welche wir der Bad Anilin- und Sodafabrik verdanken, sehen, dass es wesentliche Vorzüge besitzt. Ausserdem schlagen die Farbenfabriken Elberfeld vorm. Friedr. Bayer & Co. das milchsaure Zinnoxydul an Stelle des essigsauren zum Aetzen verschiedener säureechter Baumwollfarbstoffe, welche sonst sehr schwierig zu ätzen waren, vor, worauf wir später zurückkommen werden.

[1] Bull de Mulh 1882, 146

Metazinnsäure (sogen Zinnsatz) entsteht stets, wenn Zinn heftig von Salpetersäure angegriffen wird, sie ist sowohl eine schwache Säure, als auch eine schwache Base. Man erhält sie auf folgende Weise:

3750 g granulirtes Zinn werden mit 25 kg Salpetersäure von 36° Bé nach und nach übergossen; nach beendigter Reaction wird die weisse Metazinnsäure durch Decantiren gewaschen und in Teigform zu Alizarin-Dampfroth und -Rosa verwendet.

Zinnsaures Natron $Na_2SnO_3 + 3 H_2O$, Zinnoxyd-Natron, Zinnsoda, Präparir- oder Grundirsalz ist eine weisse Krystallmasse, welche unter der Einwirkung der Kohlensäure der Luft verwittert; es scheidet sich dabei Zinnsäure nach der Formel ab · $Na_2SnO_3 + CO_2 = Na_2CO_3 + SnO_2$. Mineralsäure bewirkt die Ausscheidung der Zinnsäure augenblicklich und dieses Verhalten wird (Bd. I, S. 187) zum Fixiren der Zinnsäure auf dem Gewebe benutzt. Doch bewahrt die auf die dort beschriebene Weise gefällte Zinnsäure nur kurze Zeit die Fähigkeit, Lacke zu bilden, da sie bald in unlösliche wirkungslose Metazinnsäure übergeht

Das zinnsaure Natron soll in Wasser vollständig löslich sein; wird etwas verdünnte Salpetersäure zur Lösung gesetzt, so muss ohne Aufbrausen sogleich ein Niederschlag entstehen; etwaiges Aufbrausen deutet kohlensaures Natron, das Nichtsoforteintreten des Niederschlags bei Säurezusatz Aetznatron an. Je mehr Säure zugesetzt werden kann, ehe der Niederschlag erfolgt, umso ärmer an Zinnsäure ist die Verbindung. Durch Uebersättigen mit Schwefelsäure, Absetzenlassen, Auswaschen des decantirten Niederschlags mit heissem Wasser im Glase, Sammeln, Trocknen, Glühen des vom Filter getrennten Niederschlages wird die Menge der Zinnsäure bestimmt. Schneller erfolgt jedoch die quantitative Bestimmung durch Titriren, wie beim Zinnchlorid. Die Handelswaare enthält oft ausser Soda auch Kochsalz, häufig auch, namentlich in englischem Präparirsalz arsensaures Natron, das leicht mittelst des Marsh'schen Apparates nachgewiesen wird

VIII. Antimonverbindungen.

Die Anwendung der Antimonverbindungen im Zeugdruck beruht auf der Fällbarkeit der Gerbsäure durch das Antimonoxyd. Als vorzüglichste Beize[1] für die basischen aminartigen künstlichen Farbstoffe wurde bekanntlich von Anfang an behufs Befestigung auf vegetabilischen Fasern das Tannin verwendet. Als Prototyp einer auf Baumwollgewebe zu druckenden Anilinfarbe galt von jeher eine zweckmässig verdickte Mischung von Farbstoff (Rosanilinsalz, substituirte Rosanilinsalze u. s. w), Gerbsäure und vorzeitige Fällung verhindernder Essigsäure. Bald bemerkte man jedoch, dass die auf diese Weise erzeugten Lacke in manchen Beziehungen sich nur einer beschränkten Echtheit erfreuten · Schon durch das blosse, dem Dämpfen folgende Waschen, noch mehr aber durch das in den meisten Fällen nöthig werdende Seifen wurde eine mehr oder minder bedeutende Menge des Farbstoffes abgelöst, gab Anlass zu Verlust und, was schwerer in's Gewicht fiel, beschmutzte das Weiss und die gleichzeitig aufgedruckten Farben auf eine meist unverbesserliche Art. So z. B. war es unmöglich, Alizarindampfroth neben

[1] Henri Schmid, Dingler's Polyt. Journ. 255, 122.

durch blosses Tannin fixirtem Methylenblau anzuwenden; geringe Mengen des letzteren Farbstoffes genugten, um beim Waschen und Seifen das Roth zu trüben und seiner Lebhaftigkeit ganz und gar zu berauben.

Die Idee, das Tannin ausser an den Farbstoff noch gleichzeitig an ein Metalloxyd zu binden, sollte diesem Uebelstande abhelfen und es wurde daher als ein wirklicher Fortschritt begrüsst, als Thomas Brooke in Manchester zu diesem Zwecke das Antimon vorschlug und zwar in der damals einzig geeigneten Form von Brechweinstein; für diese Erfindung wurde ihm von der „Société industr. de Mulhouse“ eine goldene Medaille ertheilt,

Sowohl Färberei, wie Zeugdruck machen von Antimonbädern den ausgedehntesten Gebrauch[1], der Färber gibt der mit Tannin gebeizten Waare ein Antimonbad und erzeugt somit auf der Faser zunächst eine Antimontanninverbindung, die er durch Waschen vom Ueberschuss der Ingredienzien befreit und dann in der Farbstofflosung ausfärbt. Der Drucker dagegen mischt Farbstoff und Tannin mit der Verdickung, fugt Essigsäure oder andere organische Säuren hinzu, um eine Verbindung von Farbstoff und Tannin vor dem Druck zu vermeiden; so können nun die in Losung befindlichen Körper beim Druck in die Poren des Gewebes eindringen, die Essigsäure entweicht theils schon beim Trocknen, vollständig aber beim Dämpfen und der Tanninlack bleibt unlöslich auf dem Gewebe zuruck. Eine darauffolgende Passage durch eine heisse und je nach der Art der Farben und Muster mehr oder weniger starke Antimonsalzlösung fällt einen stets vorhandenen Tannin-Ueberschuss, wobei gleichzeitig Antimon in den auf der Faser befindlichen Farblack eintritt und demselben die Fähigkeit ertheilt, selbst heissen Seifenbädern zu widerstehen. Das Antimonsalz, welches von Brooke zuerst vorgeschlagen und angewendet wurde, ist der

Brechweinstein, weinsaures Antimonoxyd-Kali, $(SbO)KC_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$; Brechweinstein bildet farblose wasserhelle Octaëder oder Tetraeder, welche an der Luft unter Verlust eines Theiles des Krystallwassers trube und leicht zerreiblich werden; er ist von schwach süsslichem, unangenehm metallischem Geschmack und ist nicht leicht in Wasser loslich. Nach Knecht löst sich 1 g

bei	8,7°	21°	31°	50°	75°
in	19	12,6	8,2	5,5	3,2 Th. Wasser.

Die Lösung spaltet sich in unlösliches basisches Antimontartrat und lösliche Tartrate. Käuflicher Brechweinstein wird in Gestalt feiner Krystalle oder unregelmässiger Stücke von 43% Sb_2O_3 geliefert (theoretisch 43,4%). Die wässrige sauer reagirende Lösung scheidet beim Aufbewahren etwas Antimonoxyd aus; ein geringer Alkohol-Zusatz macht sie haltbarer, ein grosserer scheidet aber wegen der Unlöslichkeit des Brechweinsteins in Alkohol sogleich den Brechweinstein krystallinisch aus.

Betrachtet man die Zersetzung, welche der Brechweinstein beim Durchzug gedämpfter Waare erleidet, so sieht man, dass diese Zersetzung eine Umkehrung der Bildung desselben ist; aus saurem Kaliumtartrat und Antimonoxyd wird der Brechweinstein durch längeres Kochen erhalten und in die gleichen Componenten zerfällt er auch unter dem

[1] O. N. Witt, Chem. Ztg. 1885, Nr. 12

Einfluss des Tannins und der Farbstofftannate. Das eben bedingt die Ueberlegenheit der Antimonsalze über alle andern Tanninfällungsmittel, dass ihr Gleichgewicht ein so labiles ist, dass selbst ganz geringe Anstosse genügen, um dasselbe zu erschuttern und ihre Zersetzung zu bewirken. Das Antimonoxyd vereinigt sich mit der bereits erfolgten Verbindung von Farbstoff und Tannin und wird also dem Bade entzogen. Das andere Zersetzungsproduct, saures weinsaures Kali, bleibt, wenn man nur eine Brechweinsteinlösung fur sich angewendet hat, im Bade und reichert sich durch den fortgesetzten Gebrauch desselben an. Da nun Weinstein auf Antimonoxyd eine lösende Wirkung ausubt, so ist vorauszusehen, dass durch fortgesetzten Gebrauch solcher Brechweinsteinbäder ein Punkt erreicht werden muss, bei dem die Dissociation aufhort oder mit anderen Worten, bei dem die Antimon losende Wirkung des in dem Bade angereicherten Weinsteins dem zersetzenden Einflusse des Tannins und der Farbstofftanninverbindungen das Gleichgewicht hält. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so wird ein solches Bad, obgleich es noch Brechweinstein enthält, unbrauchbar werden. Zwar sucht man mitunter durch vorsichtigen Zusatz von Soda diesem Uebelstande zu steuern, doch ist dies nur ein Nothbehelf, weil es bei dem unbekannten Gehalte eines schon gebrauchten Bades kaum möglich ist, die zuzusetzende Sodamenge genau genug zu bemessen. In den meisten Fabriken wendet man daher nicht reine Brechweinsteinbäder an, sondern ein Gemisch mit Kreide; es wird hiebei allerdings ein bedeutender Theil des Antimon als basisches Salz zuerst niedergeschlagen und zwar bei jeder Concentration etwa 50% der angewendeten Brechweinsteinmenge, allein das saure Kaliumtartrat, welches bei der Passage der mit Farbstofftannaten bedruckten Gewebe frei wird, wird das im Bade und den frischen Zusätzen befindliche basische Salz fortwährend wieder in Lösung überführen.

Die Angabe, das Brechweinsteinbad wirke „schönend" auf Dampfalizarinroth und -Rosa, kann sich nur auf reine, nicht mit Kreide vermischte Brechweinsteinbäder beziehen; in diesem Fall wirkt das im Bade befindliche saure Salz analog der beim Schonen von Alizarinroth angewendeten sauren Zinnrosirungsflussigkeit, welche sowohl durch ihre freie Säure, als durch ihren Zinngehalt wirkt. (s. auch beim Zinkacetat)

Der verhältnissmässig hohe Preis des Brechweinsteins hat leider zu mannigfachen Verfälschungen desselben mit verschiedenen Korpern geführt, die chemische Fabrik auf Actien, vorm. E Schering in Berlin hat s. Z. Analysen publicirt, nach welchen eine pulvrige Sorte bei 32,3 % Sb_2O_3 — 75,8 % kryst. Brechweinstein und 23,2 % Zinkvitriol enthielt, eine zweite sogar 59,3 % Zinkvitriol, eine dritte 33,5 % davon, während eine vierte mit 41,5 % Chlorkalium verfälscht war. Abgesehen von diesen ganz werthlosen Verfälschungen[1] werden Antimonoxalat und die verschiedenen neueren fluorhaltigen Antimonpräparate zugesetzt und ein Nachweis der genau erforderlichen Menge Antimon = 43,4 % Sb_2O_3 gibt daher noch kein Gewähr fur die Reinheit des Brechweinsteins. Einige im Handel befindliche Muster, welche mit Antimonammonfluorid verfälscht waren, enthielten mehr als 43,4 % Sb_2O_3. Solche Präparate müssen nach allen Regeln der Analyse vollständig untersucht werden.

[1] Knecht-Rawson-Löwenthal, 1900, 1388.

Um Brechweinstein auf Verunreinigung mit Chloriden zu untersuchen, versetzt man nach Klobb[1] die kochende Lösung desselben mit überschüssigem Ammoniak, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und fügt salpetersaures Silber zu, bei Anwesenheit von Chloriden fällt Chlorsilber aus.

Zur vorläufigen Prüfung des Brechweinsteins säuert man seine Lösung mit etwas Essigsäure an und setzt zu getrennten Portionen Bariumnitrat, Chlorbarium, Silbernitrat, oxals Ammoniak und Ferridcyankalium, es darf keinerlei starke Trübung eintreten, sonst liegen Verunreinigungen mit schwefelsauren oder salzsauren Salzen von Kalk, Magnesia oder von Metallen, wie Kupfer, Zink und Eisen vor. Um Arsen nachzuweisen, digerirt man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak, wobei das Schwefelarsen in Lösung geht, während Schwefelantimon ungelöst bleibt. Eine Verfälschung mit dem erheblich billigeren Antimonoxalat weist man dadurch nach, dass man die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Chlorcalciumlösung versetzt; bei Anwesenheit von Oxalat entsteht ein Niederschlag von Calciumoxalat, während reine Brechweinsteinlösung vollständig klar bleibt.

Die gebräuchliche Methode, das Antimon durch Titriren zu bestimmen, ist die einer alkalischen Lösung mit zehntelnormaler Jodlösung und Stärke. Vorzuziehen ist jedoch W. B. Hart's Verfahren, nach welchem überschüssige Chlorkalklösung zugesetzt und mit arseniger Säure zurücktitrirt wird. 0,5 g des Musters wird in etwa 50 ccm warmem Wasser gelöst, abgekühlt, mit 20 ccm einer 10 $^0/_0$igen Lösung von Natriumbicarbonat und 25 ccm einer 2 $^0/_0$igen Chlorkalklösung versetzt und die Flüssigkeit mit einem Glasstabe gut umgerührt; wurde genügend Chlorkalk zugegeben, so erzeugt jetzt ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier eine blaue Farbe. Man titrirt nun mit zehntelnormaler Natriumarsenitlösung (4,95 g As_2O_3 i/l), bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf dem Jodkaliumstärkepapier keine blaue Farbe mehr hervorruft; die Stärke der verwendeten Chlorkalklösung wird dann bestimmt und das zur Oxydation des Antimons verbrauchte Chlor auf Arsenit berechnet. 1 ccm $^n/_{10}$ Natriumarsenit entspricht 0,0072 g Antimontrioxyd Sb_2O_3.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali $Sb(C_2O_4K)_3 + 6\,H_2O$ (Knecht gibt die Formel mit $4\,H_2O$ an). Dieses Salz wurde von Rud. Koepp & Co in Oestrich im Rheingau als Antimonoxalat in die Färberei eingeführt; es kommt im Handel sowohl in Pulver-, als in Krystallform vor; seine Krystalle haben ähnliche Form wie Bittersalz oder Oxalsäure. Es sind schöne weisse Nadeln, welche sich in wenig heissem Wasser klar lösen; verdünnt man die Lösung in dem Verhältniss, welches bei der praktischen Anwendung gebräuchlich ist, so findet eine theilweise Dissociation statt und es entsteht eine leichte Trübung von unlöslich basischem Antimonsalz, während ein etwas saures Salz in Lösung bleibt. Aus diesem Grunde sprach sich Vogel (Chem. Ztg. 1883, S. 1509 u. 1589) nicht günstig für das Oxalat aus; Henri Schmid (Dingler's polyt Journ. 255, 123) und Otto N Witt (Chem. Ztg 1885, 213) zeigen aber, dass hiedurch die Befestigung der Tanninfarben nicht nur nicht beeinträchtigt wird, sondern im Gegentheil in Folge der leichteren Dissociationsfähigkeit, d. h. Neigung des Oxalates, basisches Salz fallen zu lassen, eine

[1] Wagner's Jahresber 1882, 455

raschere und vollstandigere Pracipitation des Tannins auf die Faser erfolgt, so dass die oxalsaure Verbindung dieselbe Wirksamkeit entfaltet, wie die weinsaure, trotz ihres ungleich geringeren Metallgehaltes.

Die von Nolting und Schmid angestellten Versuche haben ferner ergeben, dass das Dissociationsproduct des Oxalates, das saure Kaliumoxalat eine weit geringere losende Wirkung auf Antimontannat, also auch auf die Farbstofflacke ausübt, als saures Kaliumtartrat oder mit anderen Worten, dass die Dissociationsgrenze des Kaliumoxalats weiter liegt, als die des Brechweinsteins; es ist dies von besonderer Wichtigkeit da, wo Antimonbäder ohne Kreide angewendet werden Nach Nolting (Chem. Ztg 1885, 1257) wirken zu concentrirte Bäder des Antimonoxalats nicht besser, sondern schlechter als verdünnte und dass besonders bei Dampfartikeln die den Tanninfarben associirten Farben unter diesen starken Bädern leiden

Antimon-Natrium Fluorid, Fluorantimon-Fluornatrium, $SbFl_3NaFl$ wurde von derselben Firma als Doppelantimonfluorid eingeführt, es krystallisirt in triclinen Prismen und ist leicht in Wasser loslich. 100 Th. kaltes Wasser losen 63 Th. und 100 Th. heisses Wasser 166 Th des Salzes, die Losung kann ohne dass Spaltung eintritt, verdunnt werden. Das Doppelsalz reagirt schwach sauer und greift Glas und Metalle an. Sein Antimongehalt entspricht 66% Sb_2O_3 und 658 g entsprechen 1000 g Brechweinstein. Von Antimonfluorverbindungen ist weiter zu erwähnen E. de Haen's Doppelsalz das

Antimonfluorid-Ammoniumsulfat $SbF_3(NH_4)SO_4$, es wird unter dem Namen Antimonsalz in den Handel gebracht und bildet weisse, in Wasser sehr leicht losliche Krystalle. 140 Th. losen sich in 100 Th. Wasser, die stark sauer reagirende Lösung greift ebenfalls Glas und Metalle an und wird durch Verdünnen auch nicht gespalten, es enthält 47% Sb_2O_3.

Eine krystallisirte Doppelverbindung von Antimonfluorid mit Ammoniumsulfat ist auch Konigswarter und Ebell in Linden bei Hannover patentirt worden (D. R P 76168)

Eine wichtige Rolle in Zeugdruck, wie in Färberei scheint einem von C. H. Böhringer Sohn (s. S. 38) gebrachten Präparat bestimmt zu sein:

Saurer milchsaurer Antimonoxyd-Kalk, $[(SbO)(C_3H_5O_3)]_2 Ca_3(C_3H_5O_3)_4 \, 2 \, C_3H_6O_3$. Nach dem D. R Patent 98939 wird durch Behandlung von Antimonoxyd (1 Mol) mit saurem milchsaurem Kalk ein saures Antimonylcalciumbilactat als weisse krystallinische sehr hygroskopische Masse erhalten, welche 27% Sb_2O_3 enthält und obiger Formel entsprechen soll. Mit einem Gehalt von 15% Sb_2O_3 kommt das Salz als „Antimonin" in den Handel. Dr. Franz Düring schreibt in Lehne's Färberzeitung 1900, 319 folgendes darüber:

Die bisher zur Fixirung von Tannin bei basischen Anilinfarbstoffen auf Baumwolle und Leinen Verwendung findenden Antimonsalze zeigen bekanntlich sammtlich den Nachtheil, dass ihr Antimonoxyd an verhältnissmässig zu starke Säuren gebunden ist. In Folge dessen vermag die tannirte Baumwollfaser nur immer einen Theil des werthvollen Antimonoxydes dem Beizbade zu entziehen, ein Umstand, der die Ausgabe der Salze mit hohem Procentgehalt an Antimonoxyd zwar rechtfertigt, dieselbe aber immerhin als eine gewisse Verschwendung erscheinen

lässt Eine Erklärung findet dieses schlechte Ausziehen der Antimonflotten darin, dass die bei Bildung des unloslichen gerbsauren Antimons (bezw des gerbsauren Antimon-Farblackes in der Druckerei) aus den Antimonsalzen allmählich frei werdenden Säuren bezw. sauren Salze, wie Flusssäure, saures weinsaures resp saures oxalsaures Kali ihrerseits die weitere Dissociation der Antimonverbindungen in fixirendes Antimonoxyd verhindern, ja einen Theil des bereits auf der Faser gebildeten Antimontannats wieder in Losung bringen können

Das Vorhandensein dieser Sauren in den Antimonpassagen hat aber im Zeugdruck den weiteren empfindlichen Nachtheil, dass die durch Dämpfen auf der Baumwollfaser nur lose fixirten Tanninfarblacke bei dieser saueren Passage in ihrer Nüance unliebsam beeinflusst werden, eine Einwirkung, die unter Umständen die gleichzeitige Anwendung von sehr saureempfindlichen Farbstoffen (namentlich organischen Farbstoffen wie Blauholz) ganz ausschliesst Ferner veranlassen die Sauren ein sog. Abziehen der Farben, sowie ein Auslaufen des etwa hiedurch gelössten Farblackes auf die Nebenfläche und somit ein undeutliches Muster. — Endlich sei noch auf die weitere schädigende Einwirkung hingewiesen, die der gegen Säure so empfindliche Baumwollstoff erfährt, wenn er eine 60⁰ heisse saure Antimonpassage zu überstehen hat oder gar, wie bei Reserven unter basischen Anilinfarbstoffen mit dem Antimonsalz und Tannin bedruckt, einem Dampfungsprocess unterworfen wird

Zur Verbesserung der gerügten Uebelstände wendet zwar die Praxis, sobald es sich um Fixirbäder handelt, fast allgemein einen Zusatz von Soda oder Kreide bezw. eine besondere Kreidepassage zum Abstumpfen der Sauren an und erreicht hiemit entschieden bessere Resultate und grossere Ausnutzung der Bäder, jedoch ein solcher Zusatz von Soda in der Hand des Arbeiters bleibt immerhin ungenau, denn das Maass dieser Erschöpfung und mithin auch das der Säurebildung ist nicht sichtbar, und die zuzusetzende Sodamenge folglich unberechenbar. Auch fällen solche Zusätze stets werthvolles Antimonoxyd aus, entziehen es auf diese Weise der fixirenden Wirkung und erschweren ein sicheres, sauberes und gleichmässiges Arbeiten ungemein. Wenn auch Kertész diesem frisch gefallten Antimonoxydhydrat noch eine fixirende Kraft zuspricht, (welche der Herausgeber bei seinen mit Schweickert s. Z. zusammen angestellten Versuchen nicht bestätigt gefunden hat), so darf doch im Zeugdruck schon bei etwas schnellerem Passirenlassen der Druckwaare auf eine solche Ausnutzung nicht gerechnet werden.

Der eine zunächst genannte Uebelstand aller bisherigen Antimonsalze, nämlich das schlechte Ausnutzen des theueren Antimonoxyds, schien s Z. beim Aufkommen des oxalsauren Antimonoxydkali beseitigt zu sein, denn es gelang mit diesem nur 25,1 % Sb_2O_3 (Antimonoxyd) enthaltenden Salze genau dasselbe wie bei der gleichen Menge c. 43 % Sb_2O_3 enthaltendem Brechweinstein zu erreichen. (s o.)

Ein allgemein fuhlbarer Uebelstand aller (oben besprochener) Antimonsalze hingegen, das allmahliche Sauerwerden der Beizflotten (ohne Kreide) ist mit dieser oxalsauren Verbindung durchaus nicht gehoben, denn gerade die Oxalsäure ist wegen ihrer unangenehmen Einwirkung auf die meisten Farben gefurchtet. Kommen dazu noch der störende unlösliche oxalsaure Kalk bei Gebrauch von hartem Wasser, sowie die Zersetzung des oxalsauren Antimons in heisser Lösung zu unwirksamem

basischem Salz, so wird man verstehen, dass die erhöhte Dissociirbarkeit ebensowenig wie ein hoher, aber nicht verwerthbarer Antimonoxydgehalt alleinbestimmend für den Werth eines zur Tanninfixirung dienenden Antimonsalzes sein soll.

Erst durch Bindung des Antimonoxydes an die in letzter Zeit in fast allen Gebieten der Färberei verwerthete Milchsäure sollte es gelingen, ein in jeder Beziehung brauchbares Tanninfixirungsmittel herzustellen, und hat sich das Antimonin als besonders vortheilhaft herausgestellt.

Mit demselben sind thatsachlich die oben angeführten Nachtheile der alteren Antimonsalze in befriedigender Weise beseitigt. denn einmal besitzt die tannirte Faser die Fähigkeit, dieses Salz leicht und vollständig in Antimonoxyd und milchsauren Kalk zu zersetzen, da der milchsaure Kalk keine diesen Vorgang hemmende Verbindung darstellt, anderseits vermag auch die in Form von saurem milchsaurem Kalk gebundene und ohnehin schon schwache Säure weder auf Stoff, noch Tannat noch Tanninfarblack einzuwirken.

Bei Anwendung des Tannins wendet man dieselben Mengen an, wie bei anderen Antimonsalzen, nur ist dem Fixationsbade etwas Essigsäure zuzusetzen, etwa 2 Liter auf 1000 Liter des Bades. Dieser Zusatz von Essigsaure zur Antimoninflotte hat den Zweck, die etwaige Fällung von gerbsaurem Kalk, der die Nüance trüben würde, zu verhindern Ein grosser Theil der anfänglich mit Antimonin erzielten Misserfolge war auf Vergessen dieses, allerdings ja ungewohnten Zusatzes zurückzuführen. Herr A. Frey, Colorist der Actiengesellschaft Rothes Meer in Dornach berichtet in der Société industrielle de Mulhouse Folgendes über das Antimonin: Wir wenden dieses Product zur Fixation basischer Tanninfarben seit ungefähr zwei Jahren in denselben Verhältnissen an, wie Brechweinstein und waren stets von den erhaltenen Resultaten befriedigt. Da jedoch das Antimonin eine leicht gefärbte Lösung gibt, so wendet man es für sehr zarte Nüancen besser nicht an. Wir verwenden es für den mit kaustischem Natron geätzten Tanninartikel, welchen man mit basischen Farbstoffen färbt und stets in demselben Verhältniss wie Brechweinstein.

Herr Frey kommt zu folgendem Schluss: „Der saure milchsaure „Antimonoxyd-Kalk kann an Stelle des Brechweinsteins in gleichen „Gewichtsverhältnissen angewendet werden und da das Antimonin un„gefähr 50 % weniger als Brechweinstein kostet, so wird seine An„wendung in der Industrie eine allgemeine werden.“

Ganz vorzuglich bewährt sich das Antimonin als Reserve unter basischen Farbstoffen.

Bekanntlich war es Prud'homme, welcher fand, dass eine starke passend verdickte Antimonsalzlosung nach dem Ueberdrucken mit basischen Anilinfarbstoffen diese nicht nur nicht fixirt, wie dies bei den durch ein Antimonbad auf bekannte Weise fixirten basischen Farbstoffen der Fall ist, sondern es werden die mit Antimonlösung vorgedruckten und dann mit irgend einem Gründel mit den genannten Farben uberwalzten Figuren nach dem Dämpfen und Passiren durch das zur Fixation der ubergedruckten basischen Farbstoffe nothige Antimonbad beim Seifen weiss. Es ist dies eine Folge momentaner Fällung des in der Ueberdruckfarbe befindlichen Tannins durch das darunterliegende Antimon,

weshalb eine Befestigung des basischen Farbstoffes im Dampfen unmöglich wird.

Die ersten Reserven wurden nur mit Kali-Brechweinstein bereitet; nun löst sich derselbe bei 8° in 19—20 Theilen Wasser, bei 21° in 12,6 Teilen, das zur Verwendung mögliche Quantum ist also ein beschränktes, denn selten wird im Winter eine Druckfarbe eine Temperatur von 21° halten

Eine Folge davon war häufig ein Auskrystallisiren in der Druckfarbe, so dass diese feinen Kryställchen die Rackel angriffen und feine Risse auf dem Weiss der Druckwalzen hervorbrachten Leichter gestellte Reserven konnten nur dann verwendet werden, wenn man verhältnissmässig helle basische Anilinfarben darüber druckte Man suchte deshalb die Reserve durch Zusatz des zur Reservirung schon lange verwendeten Zinkvitriol in Verbindung mit essigsaurem Natron behufs Bildung von essigsaurem Zink zu verstärken

Aber auch diese Reserve wirkte nur unter verhaltnissmässig mittelstarken Farben.

Prud'homme fand nun, dass man eine bedeutend grössere Menge Kali-Brechweinstein anwenden kann, wenn Kochsalz zugesetzt wird.

Aber auch hier kam noch öfters ein Auskrystallisiren vor und so schlug man den leichtlöslichen Natron-Brechweinstein vor. Allein sein Preis ist so hoch, dass man mit Freuden das Antimonin, das ausserordentlich leicht lösslich ist, begrüsst hat Der Vortheil des Antimonins liegt darin, dass das in verschiedenen Antimonpräparaten vorhandene Antimonoxyd sich beim Antimonin in der Ausnützung verschieden verhält. So sollen von den 43 Procent des im Brechweinstein befindlichen Antimonoxydes nur 28 Procent, also pro 100 kg ca 12 kg, bei Antimonsalz mit einem Antimonoxydgehalt von ca. 46 Procent nur 22 Procent, also pro 100 kg ca 10 kg in Wirkung treten, während es beim Antimonin ohne weiteres gelingt, die vollen 15 Procent Antimonoxyd, welche es enthält, also pro 100 kg ca. 15 kg, auf der Faser nutzbar zu machen, und in der That hat sich diese Behauptung sowohl in den Reserven, als bei den Fixationsbädern für basische auf Baumwolle gedruckte Anilinfarbstoffe vollständig bestätigt Es hat beispielsweise die folgende Vorschrift dieselben Resultate ergeben, wie die Kali-Brechweinsteinreserve:

Antimonin-Reserve.

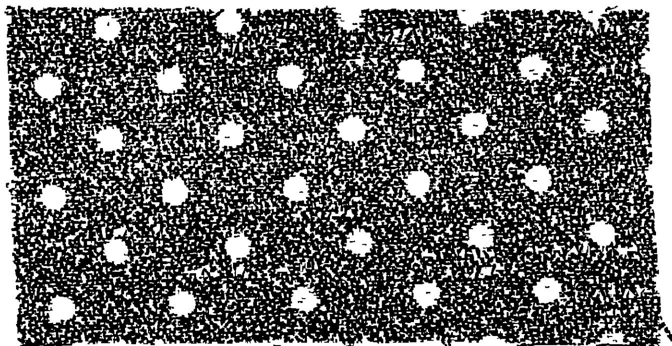
600 g Antimonin
1 l Wasser
1 kg hellgebrannte Stärke
100 g essigsaures Natron werden gekocht.

Es zeichnet sich das Antimonin nicht nur durch Billigkeit gegenüber dem Brechweinstein, sondern auch durch seine vorzügliche Eigenschaft der besseren Reservewirkung infolge exakter Fällung des Tannins ohne saure Eigenschaften aus; ferner ist jedes Krystallisiren in der Druckfarbe ausgeschlossen und ausserdem besitzt die Antimoninfarbe eine sehr gute Druckfähigkeit. Man kann trotz des im Verhältniss zum Antimongehalt scheinbar höheren Preises das Quantum an Antimon noch bedeutend vermehren, ohne auf die hohen Kosten mit Natron-Brechweinstein zu kommen.

Wie schon bemerkt, hat das Arbeiten im Grossen als Fixirbad bei Anwendung derselben Menge Antimonin wie vorher Brechweinstein, trotzdem nur 15 Procent Antimonoxyd beim ersten, 43 Procent im zweiten Salz gegenüberstehen, ganz ausgezeichnete Resultate ergeben und kann dies sicherlich nur auf denselben Grund der vollständigen Ausnützung des Antimonoxydes zurückgeführt werden.

Kräftiger als die vorstehende Beize wirkt folgende von A. Goldsobel (Berliner Bleiche, Färberei und Druckerei Oberspree) zusammengesetzte mit Zinkacetat combinirte, mit welcher das nachstehende Muster hergestellt wurde.

Diese Reserve wirft auch concentrirtere Farben ab, als die untenstehend beschriebene.



Reserve AG.

800 g Antimonin werden mit
1000 „ heissem Wasser und
600 „ gebrannter Stärke gekocht, heiss
100 „ essigsaures Natron und bei 40°
200 „ essigsaures Zink von 15° Bé eingerührt.

Ueberdruckt wurde mit einer Coupure 1·3 mit folgendem

Blaugrün.

700 g essigsaure Verdickung
10 „ Marineblau B I
5 „ Methylengrün Extragelb
50 „ Wasser
100 „ Essigsäure
15 „ Weinsäurelösung 1:1
120 „ essigsaure Tanninlösung 1:1.

Man dämpft eine Stunde ohne Druck, passirt durch ein Antimonbad, worauf gewaschen und tüchtig geseift wird.

Selbstverständlich muss für stärkere Ueberdruckfarben auch der Gehalt an Antimonin entsprechend vermehrt werden.

IX. Arsen-Verbindungen.

Bekanntlich stehen der Anwendung der Arsen-Verbindungen in manchen Ländern gesetzliche Bestimmungen entgegen; so ist es z. B. dem Coloristen unbegreiflich, warum das Deutsche Gesetz die Anwendung von Arsenverbindungen verbietet; ich erinnere nur an den Zusatz von arseniger Säure beim Kochen von Eisenmordant (s. S. 64 dieses Bandes), ferner an den Zusatz von arsensaurem Natron zum sogenannten Kuhmistbade und zum Avivir-Klotz für gefärbtes Turkischroth und speciell hart trifft das Verbot den Fabrikanten des Turkischroth-Aetzartikels, wo es ihn am Sparen verhindert und ihn zwingt, statt der billigen im Inlande erzeugten Arsenverbindungen die theure Weinsäure und Citronensäure zu verwenden. Vom Standpunkte des Coloristen aus muss der betreffende Paragraph des Gesetzes als ein unmotivirter bezeichnet werden; vollkommen richtig ist das Verbot der Anwendung von arsenhaltigen Farben, welche mit Albumin auf dem Gewebe befestigt werden oder solcher Verbindungen, welche sich beim Dämpfen einer arsenhaltigen Verbindung auf dem Gewebe bilden, wie z. B. das Seegrün (Vert de Chrome), welches in Band I, S. 186 beschrieben ist.

In diesen beiden Fällen bleibt die aufgedruckte arsenhaltige Verbindung vollständig auf der Faser und kann also wohl Krankheiten durch Vergiftung hervorrufen. Dasselbe ist der Fall bei dem Verbot der Anwendung von Schweinfurter Grün in der Tapetenfabrikation: Hier können durch die Gährung des Kleisters, mit welchem die Tapete an feuchter Wand befestigt wird, wohl Vergiftungserscheinungen hervorgerufen werden.

Ganz anders liegt die Sache aber bei den oben beschriebenen Fällen, wo die Arsenverbindungen nur als Mittel zum Zweck dienen und nachdem sie ihren Dienst geleistet haben, durch Waschen in enormen Quantitäten Wasser wieder vollständig vom Stoffe entfernt werden. Man konnte die Einwendung machen, dass durch die weglaufenden Waschwasser Arsen in die Flussläufe gelangen könne, allein erstens müssen ja überall die aus Färbereien und Druckereien kommenden Abwässer vor dem Einlassen in den Fluss gereinigt werden, wobei meistens Kalk verwendet wird, der das Arsen in unlöslicher Form zurückhält und zweitens wird das Arsen so sehr durch die Waschwässer verdünnt, dass es im Flusswasser schwieriger nachzuweisen ist, als in vielen Mineralwässern, welche die Aerzte den Leidenden zu Kuren verschreiben.

Die Anwendung der Arsenverbindungen für den Zweck der Befestigung von Thonerde und Eisenmordants ist übrigens sehr selten geworden, da man in den kieselsauren und phosphorsauren Salzen Ersatz gefunden hat. Ebenso werden sie selten mehr zu Reservagen benützt. Verwendung finden im Zeugdruck folgende Arsenverbingungen:

Arsenige Säure (Arsenik) As_2O_3; er kommt als weisses Pulver oder als sprode geschmolzene Masse in den Handel, ist in Wasser löslich, besonders leicht in heissem und die Löslichkeit nimmt durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu Etwaige Verfälschungen mit Schwerspath oder Gyps weist man durch Erhitzen einer Probe in einem schräg gehaltenen Glasröhrchen nach, wobei die arsenige Säure entweicht, diese Dämpfe sind sehr giftig; Verfälschungen mit Ammoniaksalzen findet man, wie bekannt, durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge.

Die arsenige Säure löst sich leicht in 3 Th. heissem Glycerin und bildet so das in Bd. I mehrerwähnte Arsenik-Glycerin, das in einzelnen Mischfarben als Fixationsmittel kleiner Mengen von beigefügten Anilinfarben dient, so z. B. bei Alizarindampfviolet, wo der aus Alizarin und Eisen gebildete mattviolet aussehende Farblack häufig mit einer Lösung von Anilinviolet nüancirt wird. Erwähnt ist die Anwendung der arsenigen Säure Bd. I, S. 157 u. f., wo das Arsenik-Glycerin als Mittel dient, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dampf-Chromgelb und Orange entgegenzuwirken, ferner S. 185 bei der directen Bildung von Cadmiumgelb auf der Faser, S. 186 beim Seegrün und S. 210 beim Kupfergrün, schliesslich SS 63 u. 64 dieses Bandes bei Präparation von Eisenmordants.

Arsensäure H_3AsO_4 entsteht durch Oxydation von Arsen mit conc. Salpetersäure, kommt in weissen krümmeligen Stücken in den Handel und wird in wässriger Lösung von 70° Bé zum Aetzen von Türkischroth in der Chlorkalkküpe angewendet.

Arsenigsaures Natron Na_2HAsO_3 kommt als weisses Pulver in den Handel; es enthält wechselnde Mengen neutrales Arsenit Na_3AsO_3 und fand wohl da und dort als Reserve unter Anilinschwarz Anwendung, ist aber wie alle Arsenverbindungen für diesen Zweck von Thonerdenatron, citronensaurem Natron u. a. überholt

Arsenigsaure Thonerde wurde bei Dampfalizarinroth und Rosa als Zusatz verwendet, um den schlimmen Einfluss von Eisen zu verhüten, ist aber durch die Rhodanverbindungen verdrängt worden.

Arsensaures Natron $NaH_2AsO_4 . H_2O$ kommt in den Handel in Form von Krystallen, welche in Wasser leicht löslich sind; es enthält stets etwas Dinatriumarseniat $Na_2HAsO_4 \cdot 12 H_2O$ und folglich auch etwas mehr Wasser, als obiger Formel entspricht. Seine Anwendung als Reserve für Anilinschwarz ist ebenfalls verdrängt und es dient nur noch als Zusatz zu den Kuhmistbädern, besonders bei der Fixation von Eisenmordants; zu diesem Zweck wird es durch Kochen mit Kreide neutralisirt. Vor der Anwendung von Natronlauge zur Neutralisation ist besonders dann zu warnen, wenn man das Arseniat zu Fixationsbädern für Thonerdemordants verwendet, da bei unvorsichtigem Gebahren leicht überschüssiges Natron in das Kuhmistbad gelangt, auf die vorhandene Thonerde lösend wirkt, also sie anstatt zu befestigen, entfernt. Beim Kuhkothen wirkt es hauptsächlich, indem es die Metallbeizen, insbesondere die Verbindung von Aluminium und Eisen in unlösliche Arsenate überführt und sie dadurch dauerhaft befestigt. Ausserdem verhindert es auch, dass der noch lose anhängende Ueberschuss von Beize von den Stellen, welche weiss bleiben sollen, aufgenommen wird, indem es denselben ausserhalb der Faser in eine unlösliche Form bringt.

Untersuchungen der Arsenverbindungen. Arsenige Säure wird in alkalischer Lösung durch Jod in Arsensäure übergeführt; hat man ein arsensaures Salz, so reducirt man unter Zusatz von Salzsäure mittelst schwefliger Säure oder Natriumsulfit die Arsensäure zu arseniger Säure, digerirt mehrere Stunden und erwärmt zuletzt ohne zu kochen, um Verflüchtigung von Arsentrichlorid vorzubeugen, bis aller Geruch verschwunden ist; das Arsen ist dann als Trichlorid in Lösung. Die Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und

unter Zusatz von Stärkekleister mit Normal-Jodlösung titrirt, bis die blaue Farbe der Jodstärke nicht mehr verschwindet. Arsenige Säure wird durch doppeltkohlensaures Natron in Lösung gebracht und dann auf dieselbe Weise titrirt; der Uebergang der arsenigen in Arsensäure geht vor sich nach der Formel: $As_2O_3 + H_2O + 4J = As_2O_5 + 4HJ$.

X. Zinkverbindungen.

Von Zinkverbindungen werden folgende in Zeugdruck und Färberei verwendet:

Zinkstaub ist ein Gemisch von fein vertheiltem Zink und Zinkoxyd und wird als kräftiges Reductionsmittel in alkalischen Lösungen zur Herstellung der Indigoküpen in ausgedehntestem Maasse verwendet. Zinkstaub[1] enthält auch Eisen, Cadmium, Kieselsäure u. s. w. und sein Werth hängt ganz von seinem Gehalt an metallischem Zink ab. Dieses kann durch seine Wirkung auf Bichromatlösung bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wird 0,662 g des Musters (soviel reines Zink reducirt genau 1 g $K_2Cr_2O_7$) mit 80 ccm einer Lösung von 25 g Kaliumbichromat im Liter und mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gemischt; nach 10—15 Minuten wird wieder und ein drittes Mal ebenso viel verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit umgerührt; dann werden 10 ccm conc. Schwefelsäure mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und hierauf ein Ueberschuss (etwa 10 g) reines Ferroammoniumsulfat zugesetzt. Nach gutem Umruhren muss jetzt ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferricyankaliumlosung eine blaue Färbung erzeugen; andernfalls ist von Neuem eine gewogene Menge Ferroammoniumsulfat zuzugeben. Das überschüssige Eisenoxydulsalz wird nun mit Normalbichromatlösung zurücktitrirt. Die Menge des durch 0,662 des Musters reducirten Bichromats mit 100 multiplicirt ergibt unmittelbar den Procentsatz des vorhandenen metallischen Zinks. Etwa gegenwärtiges Eisen ist natürlich mit inbegriffen in dieser Zahl. Das Gewicht des reinen Zinks findet man, indem man das Gewicht des durch dasselbe reducirten Bichromats mit 0,662 multiplicirt; bei dieser Rechnung ist man nicht gezwungen, eine bestimmte Menge Zinkstaub genau abzuwägen.

Liebschütz nimmt 1 g des Musters, entzieht ihm mittelst eines Magnets das Eisen und behandelt dann mit einer warmen neutralen Lösung von 15 g Kupfersulfat. Nach einigem Stehen werden die Oxyde durch etwas verdünnte Schwefelsäure entfernt und das ausgeschiedene metallische Kupfer wird mit Wasser gewaschen, in Salpetersäure gelöst und mit Normalcyankaliumlosung titrit. Das Gewicht des so gefundenen Kupfers ergibt mit 1,027 multiplicirt die Menge des reinen Zinks in dem Muster.

Viel benutzt wird der Zinkstaub zum Weissätzen substantiver Farbstoffe, wie Benzopurpurin, -azurin u. a., Diaminfarben, besonders zusammen mit Natriumbisulfit, mit dessen Hülfe sich unter Eis-Abkühlung hydroschweflige Säure, resp. deren Natronsalz $Na_2S_2O_4$ bildet, welches auf viele Azofarben ätzend einwirkt. Der Zinkstaub muss fein gemahlen

[1]) Knecht-Rawson-Löwenthal, 1900, 1391

und gesiebt sein, denn durch Sand und grobe Theile wurden Rackeln und Druckwalzen sehr leicht zerkratzt und die Folge davon sind die schlimmen „Rackelstreifen“ in der Waare.

Zinkoxyd ZnO ist ein weisses zartes Pulver, welches durch Destillation von Zink oder durch Erhitzen von kohlensaurem oder salpetersaurem Zink erhalten wird; es ist das „Zinkweiss“ des Handels und muss sehr fein gemahlen und geschlemmt sein. Seine Anwendung zum Bedrucken vorgefärbter Waare ist in Bd. I S. 164 beschrieben; ausserdem dient es für sich oder mit Carbonat gemischt als Zusatz bei Reservefarben beim Prud'homme'schen Anilinschwarz.

Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ wird als weisse amorphe Masse aus den Lösungen der Zinksalze durch Kali, Natron und Ammoniak gefällt; durch Ueberschuss irgend eines der Fällungsmittel wird es leicht wieder gelöst. Zinkoxyd, sowie das Hydrat lösen sich ausser in Aetzalkalien auch leicht in verdünnten Säuren. Zinkhydroxyd ist eine zweisäurige Base und eine schwache zweibasische Säure Die Verbindungen mit Basen, die Zinkate[1] enstehen durch Lösen von Zink, Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd in Aetzalkalien, z. B. nach den Gleichungen: $Zn + 2\,NaOH = Zn(ONa)_2 + 2\,H$, oder $Zn(OH)_2 + 2\,NaOH = Zn(ONa)_2 + 2\,H_2O$. Die Zinkate der Alkalien werden durch die Salze anderer Metalle gefällt, indem Zinkate der letzteren entstehen, z. B.: $Zn(ONa)_2 + MgCl_2 = ZnO_2Mg + 2\,NaCl$ oder $3\,Zn(ONa)_2 + Al_2(SO_4)_3 = (ZnO_2)_3Al_2 + 3\,Na_2SO_4$. Durch diese Umsetzung werden die „gemischten Beizen“ (s S. 81), die aus zwei verschiedenen Metallen bestehen, in der Faser erzeugt, welche auf Baumwolle besonders echte Farben ergeben. Um Baumwolle mit Zinkaten zu beizen, tränkt man sie z. B. zuerst mit Chromacetat und zieht dann durch Natriumzinkat; eine dreifache Beize, aus Aluminium, Magnesium und Zink bestehend, erhält man durch Tränken mit einem Gemisch von Aluminiumacetat und Magnesiumacetat und nachfolgendes Behandeln mit Natriumzinkat.

Die Zinksalze reagiren auf Lackmus sauer; Verwendung im Zeugdruck findet das salpetersaure Zinkoxyd, $Zn(NO_3)_2 + 6\,H_2O$. Man bereitet es durch Lösen von 1530 g Zinkspähnen in 8470 g Salpetersäure von 36° Bé und erhält eine Lösung von 50° Bé, auch durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Zinkoxyd (Zinkvitriol) mit salpetersaurem Blei. Man setzt es hauptsächlich verdickten Mordants zu, wodurch eine Zersetzung der Verdickungsmittel hintangehalten wird, so dass die mit salpetersaurem Zinkoxyd gekochten Druckfarben lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden können; nach dem Vorhergehenden ist die Bildung eines Doppelmordants beim Oxydiren, resp. Verhängen und Fixiren wohl anzunehmen. Das durch Lösen von Zink in Salpetersäure erhaltene Präparat kann mit Eisen, das vom metallischen Zink oder von der angewendeten Salpetersäure herrühren kann, verunreinigt sein und muss von diesem in allen den Fällen befreit werden, wo es zu Roth- oder Rosa-Druckfarben Verwendung finden soll. Zu diesem Zwecke kocht man die salpetersaure Zinklösung mit ein wenig Zinkoxyd, wodurch das Eisenoxyd ausgefällt wird.

Zinkbisulfit $Zn(HSO_3)_2$ kommt als gelbliche Flüssigkeit mit 20° Bé in den Handel und dient z. B. zur Fixation des Alizarinblau S.

[1] Knecht-Rawson-Loewenthal, 1900, 523.

Zinksulfat oder Zinkvitriol $ZnSO_4 + 7 H_2O$, schwefelsaures Zink krystallisirt in langen Prismen. Es verwittert an der Luft und verliert bei 100° 6 Mol. Krystallwasser. 100 Th. heisses Wasser lösen 655 Th. des krystallisirten Salzes. Es dient zur Bereitung des Acetates, als Reservage unter Albuminfarben (s. Bd. I S. 170 u. ff.) und Alizarin-Dampfrosa und dient auch in Combination mit Salmiak zur Fixation von Thonerdenatron, sowie an Stelle von Antimonsalzen zur Befestigung von Tanninfarben. Es muss daher eisenfrei sein.

Essigsaures Zink, Zinkacetat $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$ bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle; es wird durch doppelte Umsetzung von Zinkvitriol und Bleizucker hergestellt und dient als Mordant für Beizenfarbstoffe, wie Alizarinblau S. Essigsaures Zinkoxyd wurde von Henri Schmid[1] an Stelle der Antimonpräparate zur Fixirung der Tanninlacke basischer Farbstoffe angewendet. Wenn auch das Tannin als solches allein durch Brechweinstein kräftiger auf der Faser fixirt wird, als durch Zinkacetat, so ist wiederum die Fixation der durch Dämpfen auf der Faser niedergeschlagenen Anilin-Tanninlacke durch das letztere eine ebenso vollständige, wie durch den ersteren, so dass vom öconomischen Standpunkt aus der Ersatz des Antimons durch Zink ein durchaus empfehlenswerther ist. Man verwendet ein Abzugsbad von 10—15 g Zinksulfat und 6—8 g Natriumacetat per Liter unter denselben Bedingungen, wie die Brechweinsteinpassage. Auch essigsaures Zink direct, das heutzutage fest und flussig fur Zwecke der Druckerei geliefert wird, kann zur Verwendung kommen. — Für Tannindampfartikel, welche Alizarindampfroth resp -rosa enthalten, mochte jedoch nach H. Schmid insofern Brechweinstein zum Abziehen vorgezogen werden, als das Antimon noch analog dem Avivirsalz vielleicht auch durch seine Weinsäure einen leicht schonenden Einfluss auf jene Alizarinlacke ausübt, während das Zinkacetat, indem es etwas ZnO an letztere abgibt, eher zu einer leichten Trubung derselben Anlass gibt. — Die angewandten Zinksalze müssen eisenfrei sein (s. auch beim Brechweinstein).

XI. Nickelsalze.

Im Zeugdruck findet nur das Acetat und das Bisulfit Verwendung. Als Ausgangspunkt für ersteres dient

Nickelsulfat, schwefelsaures Nickel $NiSO_4 + 7 H_2O$, welches grune, in Wasser losliche Krystalle bildet. Durch doppelte Umsetzung mit Bleizucker erhält man das

Nickelacetat, essigsaures Nickel $Ni(C_2H_3O_2)_2$; es bildet grüne, in Wasser losliche Krystalle. Theoretisch braucht man auf 280,7 Th. Nickelsulfat 378,9 Bleizucker; die grune Lösung dient 10° Bé stark zur Fixirung von Dampffarben, besonders von Alizarinblau. An Stelle des Acetats verwendet man jedoch häufiger das

Nickelbisulfit, welches im Handel als eine grüne Lösung von 20° Bé vorkommt; da es meist für Alizarinblau verwendet wird und dieses gegen Eisen sehr empfindlich ist, so muss das Nickelbisulfit eisenfrei sein. Nickelbisulfit bringt mit dem Alizarin SB pulv. der Farbwerke Höchst grunlichere und zartere Nuancen hervor, als mit Chrom-

[1] Chem. Ztg. 1881, 949.

acetat, doch sollen dieselben nicht so seifenecht sein, wie die der Chromlacke. Nickelsalze dienen auch zu Fixation von Nitrosofarben z. B. Dinitrosoresorcin, Sulfamin.

XII. Cobaltsalze.

Mit Cobalt verhält es sich ebenso wie mit dem Nickel und auch hier ist der Ausgangspunkt das

Cobaltsulfat $CoSO_4 + 7 H_2O$, das zur Bereitung von Cobaltacetat dient. Ausserdem kommt zur Verwendung noch das Cobaltbisulfit, eine rothe Losung von 20° Bé. Cobaltbeizen werden bisweilen zur Befestigung der Nitrosofarbstoffe (Dinitrosoresorcin, Nitrosonaphtol) im Zeugdruck verwendet.

XIII. Die seltenen Metalle, welche als Oxydationsmittel dienen.

Cer.

In der früheren Auflage habe ich dieses Metall eingehender besprochen, muss jedoch hier auf eine Besprechung verzichten, da nach O. N. Witt die Angabe, dass Cer in ähnlicher Weise wie Vanadin als Sauerstoffübertrager für Anilinschwarz wirke, auf Irrthum beruht und durch Verunreinigung der gebrauchten Cerverbindungen erklart werden muss.

Wolfram.

Von den Wolframverbindungen finden nur das wolframsaure Natron und das wolframsaure Chromoxyd Verwendung und auch diese nur noch in seltenen Fällen.

Wolframsaures Natron $Na_2WO_4 + 2H_2O$ krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, reagirt alkalisch und ist in 4 Th. kaltem und in 2 Th. heissem Wasser löslich. Kocht man seine Lösung mit frisch gefälltem Wolframsäurehydrat oder versetzt dieselbe so lange mit Salzsäure, als der entstehende Niederschlag sich noch wieder auflost, dampft ab und lässt krystallisiren, so scheidet sich metawolframsaures Natron $Na_2W_4O_{13} + 10 H_2O$ in farblosen verwitternden oktaedrischen Krystallen ab, welche leicht loslich sind. Die sehr interessante Anwendung des wolframsauren Natron von Albert Scheurer ist in Bd. I, S. 218 beim Opaldruck besprochen worden, ausserdem findet es Anwendung zum Fixiren von Diazoverbindungen (Eisfarbenartikel). Seine Anwendung, um brennbare Stoffe an der Flamme unentzündbar zu machen, ist bekannt; ferner stellt man daraus dar:

Wolframsaures Chromoxyd $Cr_2(WO_4)_3 + 13 H_2O$ Dieses Präparat erhält man durch Mischen der Lösungen von gleichen Theilen Chromalaun und wolframsaurem Natron oder durch Zersetzung von Chlorchrom mit wolframsaurem Ammoniak; es kommt als grune Paste mit circa 40 % Trockengehalt in den Handel und findet als Oxydationsmittel bei Anilinschwarz Verwendung.

Vanadium.

Die im Zeugdruck allgemein angewendete Vanadiumverbindung ist Vanadinsaures Ammoniak NH_4VO_3. Es ist ein schweres schmutzigweisses Pulver, in 100 Th. Wasser loslich. Lightfoot, der Erfinder des Anilinschwarz, hat zuerst die Verbindungen des von dem schwedischen Metallurgen Sefström entdeckten Metalles zur Oxydation von Anilinschwarz angewendet. Allein der damalige hohe Preis der Vanadiumverbindungen liess ihre Anwendung nicht aufkommen, bis 1876 Guyard (Dingler, 222, 390) zeigte, dass minimale Quantitäten genügend sind, die Oxydation des Anilinschwarz zu bewirken. Nach seinen Mittheilungen vermag 1 Th. Vanadiumchlorür 1000 Th. salzsaures Anilin in Gegenwart der nöthigen Menge chlorsaurer Salze in Schwarz zu verwandeln Später wies Witz[1] nach, dass die Zahlen von Guyard viel zu hoch gegriffen waren und setzte die geringsten Dosen fest, in welchen Vanadium noch wirksam ist. Er fand, dass auf 1 kg Farbe, welche 80 g salzsaures Anilin enthält, 1,3 mg Vanadium genügen, um das Anilin in Schwarz zu verwandeln. 500 g teigförmiges Schwefelkupfer werden durch 5 cg vanadinsaures Ammoniak ersetzt und das Endresultat bleibt das nämliche. Was nun die Form betrifft, in welcher das Ammonvanadat in die Farbe eintritt, so wird es nicht als solches verwendet, sondern, da es in Salzlosungen ziemlich schwierig löslich ist, so z. B ganz unloslich in einer Losung von Chlorammonium, (Salz, welches beinahe immer an der Zusammensetzung der Anilinschwarzfarben Antheil nimmt) so scheint es geboten, diese Vanadiumverbindung vor dem Gebrauch in Losung zu bringen. Zu diesem Zweck behandelt man das Ammonvanadat mit Salzsäure; man erhält eine orangerothe Lösung, welche ein höheres Chlorid des Vanadiums enthält, entsprechend der Vanadinsäure. Jenes zersetzt sich nach einiger Zeit, schneller noch in der Wärme. Chlor wird frei und es findet Reduction zu Vanadiumchlorur von schön blauer Farbe statt. Man bereitete es im Anfang nach Witz auf folgende Weise: 10 g Ammonvanadat werden in 40 g mit ihrem Volumen Wasser verdünnter Salzsäure in einer Porzellanschale unter Erwärmen aufgelöst, man fügt unter Umrühren in kleinen Mengen Glycerin zu, bis die Farbe der Flüssigkeit dunkelgrün geworden und Alles gelöst ist. Dann verdunnt man mit Wasser auf 10 l und bewahrt die hellblaue Flussigkeit in gut verschlossenen Flaschen, um Verdunstung zu verhüten. 1 cg Ammonvanadat entspricht 10 ccm dieser Losung. Bequemer und schneller bereitet man sie nach der Vorschrift von Henri Schmid:

20 g vanadinsaures Ammoniak in Pulver werden mit
100 „ Salzsäure von 21° Bé und 100 g Wasser angeruhrt, erwärmt und nun in kleinen Portionen $^1/_{12}$ l Natriumbisulfit von 32° Bé zugesetzt. Die Reduction zur blauen Vanadiumchlorurlosung findet augenblicklich statt.

[1] Bull. de Mulh. 1876, 425. — Bull de Rouen 1876, 310

V. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2.

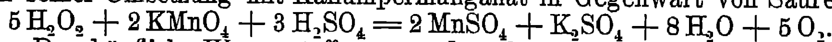
Da das Wasserstoffsuperoxyd in der neueren Zeit in der Färberei in grösserer Menge Anwendung zu finden beginnt, wie z. B. zur Nachbehandlung von Cassella's Immedialblau, so kann ich nicht umhin, dasselbe etwas eingehender zu besprechen und zugleich eine Methode zu beschreiben, nach welcher ich es vor Jahren schon in grösseren Quantitäten und verhältnissmässig billig hergestellt habe, so dass man nicht mehr wie bisher sich vor der Anwendung im grösseren Masse wegen seines hohen Preises zurückzuhalten braucht. Es ist desselben Bd. I, S. 216 beim Aetzen des Manganbister Erwähnung gethan worden. Als Ausgangspunkt zur Gewinnung des Wasserstoffsuperoxyds benützte ich das Natriumsuperoxyd von Königswarter & Ebell in Linden vor Hannover und stellte es folgender Weise dar:

In einen emaillirten Kessel von circa 40 Liter Gehalt wurden 18 kg Schwefelsäure von 18° Bé gegeben und $7^1/_2$ kg Eis in grossen Stücken eingelegt. Der Kessel steht in einem gleich hohen Bottich und ist mit einer Kältemischung (Kochsalz und Eis) umgeben. Ist das Gemenge von Schwefelsäure und Eis auf circa — 7° angelangt, so gibt man unter langsamem Umrühren mit einem Glasstabe mittelst eines verzinnten Eisenloffels 3 kg Natriumsuperoxyd in ganz kleinen Portionen unter beständigem Umrühren zu, damit das Superoxyd niemals mit alkalischen Theilen der Lösung in Berührung bleibt, wodurch sofort Zersetzung, also ein Verlust in der Ausbeute verursacht würde. Während des Zugebens von Natriumsuperoxyd muss die Temperatur der Lösung besonders gegen das Ende des Zusetzens von Zeit zu Zeit gemessen und dafür gesorgt werden, dass die Losung stets schwach sauer bleibt. Die Temperatur des Bades sollte 10° nie übersteigen, was man mittelst der den emaillirten Kessel umgebenden Kältemischung leicht reguliren kann. Unter allen Umständen ist, wie vorhin erwähnt, ein Alkalischwerden der Lösung durch zu starken Zusatz von Natriumsuperoxyd zu vermeiden, da sonst sofort eine Gasentwicklung beginnt, was bedeutende Verluste an Wasserstoffsuperoxyd zur Folge hätte. Man stellt die Kessel nun gut bedeckt an einem kalten Orte auf; ein grosser Theil des Natriumsulfats krystallisirt über Nacht aus, worauf man die klare Losung durch ein Filter in dunkle Korbflaschen giesst. Man erhält so ein Wasserstoffsuperoxyd von 3,5 bis 3,6 %. Vor der Anwendung wird es mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und möglichst rasch filtrirt, um es von ausgeschiedenem Eisenhydroxyd, welches aus dem Natriumsuperoxyd und der angewendeten Schwefelsäure herrührt, zu entfernen.

Die Umsetzung des Natriumsuperoxyds mit der Schwefelsäure erfolgt nach der Formel: $Na_2O_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + Na_2SO_4$. Knecht gibt eine wesentliche Verbesserung der oben beschriebenen Methode an; er schlägt vor, der Lösung, wenn sie beinahe neutral ist, so viel Natriumphosphat zuzusetzen, dass die gesammte noch freie Schwefelsäure an Natrium gebunden und durch freie Phosphorsäure ersetzt werde, da Phosphorsäure eine erkaltende Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd äussere. Nach neueren Untersuchungen ist reines Wasserstoffsuperoxyd gegen Wärme

weit bestandiger, als man gewohnlich annimmt und ist die leichte Zersetzlichkeit durch ganz bestimmte Verunreinigungen verursacht. Ist es frei von alkalisch reagirenden Stoffen, von jeder Spur von Schwermetallverbindungen und festen Körpern jeder Art, auch chemisch unwirksamen, so sind seine Dämpfe in der Hitze beständig. Jedoch liegt bei reinem Wasserstoffsuperoxyd die Gefahr vor, dass es Fremdstoffe aufnimmt und sich dann plotzlich mit furchtbarer Explosion zersetzt Eine reine neutrale oder saure Losung von Wasserstoffsuperoxyd kann bis auf 50 % Gehalt abgedampft werden und nimmt man dann das Vacuum zu Hülfe, so destillirt bei 84—85 mm Druck ein nahezu reines Wasserstoffsuperoxyd uber.[1]

Technisches Wasserstoffsuperoxyd ist im Ganzen, namentlich in stärkeren Losungen sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter Entwicklung von Sauerstoff; besser halt es sich in verdünnter schwachsaurer Lösung (s. o). Zur Erhaltung seiner Stärke wird von S. Zinno Zusatz von 1 g Naphtalin p. 1 Wasserstoffsuperoxyd von 3 % empfohlen. Nach M. Sunder wirken Alkohol und namentlich Aether in Mengen bis zu 2 % am besten und soll man es mit Zusatz von diesen in einem kühlen dunklen Raum aufbewahren. 2 % Alkohol liessen die Stärke in 84 Tagen nur auf 48,9 % und 2 % Aether in 95 Tagen nur auf 72 % der ursprunglichen Starke heruntergehen, während ohne Zusätze die Stärke in einem Fall auf 1,3 %, im anderen auf 3,3 % des ursprünglichen Gehalts an H_2O_2 gesunken war. Die Zersetzung kann durch Erhitzen bis zur Explosion gesteigert werden; man bewahrt es wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht in dicht verschlossenen, sondern in Korbflaschen mit durchbohrtem Kautschukstöpsel auf, durch das ein Glasrohr bis an den Boden des Gefässes geht Es ist aber desshalb auch ein äusserst kräftiges Oxydationsmittel, wegen seiner Abgabe von Sauersoff im status nascendi. Es verwandelt z. B. Chromoxyd in Chromsäure, Schwefelmetalle in Sulfate, z. B. PbS in $PbSO_4$; organische Farbstoffe zerstört es; aus Schwefelwasserstoff wird Schwefel, aus Salzsäure Chlor, aus Jodwasserstoffsäure Jod abgeschieden. Metalloxyde werden in ihre Superoxyde übergefuhrt, welche in saurer Losung wieder Wasserstoffsuperoxyd bilden. Wahrend es so als Oxydationsmittel diente, werden auch manche Körper durch dasselbe reducirt, wie Quecksilber-, Silber- und Goldoxyd, sowie gewisse Säuren, wie Chromsäure und Permangansäure. Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds beruht auf seiner Umsetzung mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Säuren·



$$5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd enthält meist 3 % H_2O_2 in wässriger farbloser Lösung; die Stärke derselben wird in Volumen verfügbaren Sauerstoffs angegeben, so dass also 1 Vol einer 12 Vol. starken Lösung 12 Vol. Sauerstoff abgibt.

Die Bestimmung durch Permanganat ist in Abwesenheit anderer das Permanganat reducirender Stoffe sehr bequem. Eine gemessene Menge der Probe wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit $^n/_{10}$ Permanganat titrirt, bis eine zarte rosa Färbung bleibt. 2 ccm $^n/_{10}$ Permanganat = 0,0018 H_2O_2.

[1] Knecht-Rawson-Löwenthal 1900, 531 u. f.

VI. Die Behandlung der Waare nach dem Dämpfen.

Da in den nächstfolgenden Capiteln stets die Behandlung der Waare nach dem Dämpfen angeführt wird, so werden die verschiedenen Arten schon hier besprochen. In diesen Behandlungen hat die Continue- Breit- Seif- und Waschmaschine eine grosse Umwälzung gebracht, sie verbindet Raschheit der Fabrikation mit Erreichung wesentlich reinerer Farben und besseres Weiss, so das ein Chloren in bedeutend wenigen Fällen nothwendig wird, als bei Stücken, welche erst durch das Fixirbad gehen, dann am Clapôt gewaschen, in der Kufe geseift und wieder gewaschen werden. Bei der öfteren Unterbrechung durch die verschiedenen längere Zeit in Anspruch nehmenden Operationen, wie beim Seifen in der Färbekufe (Bd. I, S.S. 123 und ff.) löst sich der Ueberschuss nicht fixirter Farbstoffe, resp. des Farblacks im Bade und findet bei längerer Dauer der Manipulation Gelegenheit, sich in's Weiss einzufärben und die begleitenden Farben, besonders Roth und Rosa zu trüben. Bei der Breitwaschmaschine ist zu beachten, dass die Fixationsbäder etwas concentrirter genommen werden müssen, als bei den meist langsam laufenden gewöhnlichen Durchzugskufen, in welchen die Fixationsmittel wegen der längeren Dauer der Einwirkung auf die Farben der durchlaufenden Waare intensiver einwirken kann, als auf die durch den kleinen Kasten der schneller laufenden Breitseifmaschine. Auf die schlimmen Erfahrungen, welche ich mit hartem Wasser bei einer solchen Maschine gemacht habe, ist Bd. I, S. 128 aufmerksam gemacht worden.

Noch ist auf einen Umstand aufmerksam zu machen, welcher für die Appretur besonders wichtig ist: Bei den verschiedenen Operationen, welche die Waare ohne Breitwaschmaschine durchzumachen hat, wird die Verdickung der Druckfarben zum grössten Theile entfernt und die Waare infolge davon weich, während bei dem schnellen Durchgang durch die Breitwaschmaschine die kurze Zeitdauer des Durchlaufs bei schwerbödiger Waare nicht genügt, um die Verdickung zu entfernen. Letztere bleibt bei manchen Farben bei nur einmaligem Durchlaufen der Waare durch die Breitwaschmaschine zum grössten Theile noch auf den Stücken zurück und zeigt nach dem Trocknen einen unangenehmen Schimmer. Solche Waare nimmt man daher zwei- oft auch dreimal, selbstverständlich mit Uebergehen des das Fixationsbad enthaltenden ersten Kastens, durch die Seifen- und Wasserkästen.

Handelt es sich um die Combination von Blauholzdampfschwarz oder Anilinschwarz in feineren Parthien mit Albuminfarben, wie dieses besonders bei Hemdenstoffen der Fall ist, so zieht man die gedämpfte Waare breit durch einen Rollenständer, welcher auf

300 l Wasser von 80°
72 l Seifenlösung à 3 g und
1 kg Ammoniaksoda enthält.

Von Zeit zu Zeit wird mit derselben Mischung das Bad nachgebessert; dann wird die Waare gut gewaschen, geschleudert, getrocknet und wenn

nöthig, ein leichtes Trockenchlor mit Zusatz von etwas Ultramarinblau gegeben, worauf die Waare zum Appret geht.

Arbeitet man jedoch auf der Breitwaschmaschine, so gibt man in den ersten Kasten auf je 300 l Wasser 100 l Seifenlösung à 3 g und 1200 g Ammoniaksoda.

Alle übrige Dampfwaare kann in drei Klassen eingetheilt werden.

I. Kreidewaare.
II. Chromwaare.
III Brechweinsteinwaare.

I. Kreidewaare.

Durch ein gewöhnlich 75° heisses Kreidebad zieht man im Allgemeinen Waare, welche mit Dampffarben von Alizarin, Nitroalizarin und anderen jetzt so zahlreichen Alizarinfarben für sich allein oder in Combination mit Albuminfarben, Modetonen etc. gedruckt ist; das Bad enthält bei der gewöhnlichen Durchzugskufe 8 g Kreide, bei der Breitseifmaschine 10 g pro Liter Wasser Die gewöhnliche Durchzugsmaschine besteht aus zwei hintereinanderstehenden Rollenständern, welche je 2000—3000 l enthalten, und einer Abspritzvorrichtung Die Waare wird dann am Clapôt gewaschen und nach Bedarf breit oder im Strang geseift. Die Breitseifmaschine leistet bei Dampfwaare mit leichteren Parthien Roth, überhaupt bei solcher Waare, welche dem Abflecken nicht leicht ausgesetzt ist, vortreffliche Dienste. Die weitere Behandlung wird bei jedem einzelnen Artikel beschrieben werden.

II. Chromwaare.

Die bekannte Thatsache, dass bei der Behandlung der Farbstoffe des Blauholzes und des Catechu mit chromsaurem Kali unter bestimmten Verhältnissen unlösliche gefärbte Verbindungen entstehen, führte vor vielen Jahren schon zur praktischen Verwendung dieses Oxydationsprocesses. Während beim Catechu eine blosse Oxydation genügt, indem das Oxydationsprodukt des Catechins an und für sich unlöslich und Farbstoff ist, ist bei der Oxydation des Blauholzfarbstoffes ein Metalloxyd plus einem oxydirenden Agens nothwendig, wenn man nicht die Ueberführung des Haematoxylins in Haematein durch den blossen Sauerstoff beim Hängen und Dämpfen mit gleichzeitiger Anwendung eines Metalloxydes oder durch vorhergehende Behandlung des Blauholzextracts ausführen will, worauf wir beim Blauholz zurückkommen werden.

An dem Chromiren der Dampfwaare hat sich seit Erscheinen der 3. Auflagen des I. Bandes nichts geändert und der Chromartikel wird, wenn er auch in vielen Fabriken durch den Naphtolartikel verdrängt worden ist, seiner Billigkeit halber noch viel fabricirt.

Das Chromiren der Waare kann nun auf verschiedenerlei Weise geschehen:

1 Im Rollenständer in folgender Weise·

Im ersten Kasten befinden sich
1000 l Wasser von 75°, in welchen
51,2 kg doppeltchromsaures Kali,
64 kg Soda kryst. (= 23,7 kg Ammoniaksoda) und
25,6 kg Kochsalz aufgelöst sind.

Im zweiten Kasten befindet sich fortwahrend zufliessendes kaltes Wasser. Nachdem die Waare den Kasten mit der Chromlösung passirt hat, geht sie zwischen zwei Quetschwalzen in der Art durch, dass die rechte (bedruckte) Seite der Waare der unteren Walze zugekehrt ist. Auf diese Walzen darf, um Abflecken der Waare und zu starke Verunreinigungen der Chromlosung zu vermeiden, nicht zu viel Pression gegeben werden, da sich vom Gewebe immer Farbstoff ablöst, mit dem Chromoxyd Niederschlag bildet und das Bad trubt. Es muss daher, da bei geringer Pression auf die Walzen die trocken einlaufende Waare verhältnissmässig viel Bad mit sich nimmt, für fleissige Erneuerung desselben gesorgt werden. Diese Art des Chromirens eignet sich jedoch nur fur solche Waare, welche kein Alizarinroth oder -rosa enthält, da diese Farben durch die heisse Chromlösung infolge von Bildung einer geringen Menge von braunem Alizarin-Chromlack stark getrübt werden und sich auch durch noch so fleissiges Seifen und Nachchloren nicht wieder erholen. Aus diesem Grunde hat Storck mit grossem Erfolg das „kalte Chromiren“ eingeführt.

2. Das kalte Chromiren.

Zwei hintereinander stehende Kufen enthalten je
3000 l Wasser von 32°
96 kg doppeltchromsaures Kali,
48 kg Soda kryst. (= 17,8 Ammoniaksoda),
5 kg Chlorammonium.

Auch dieses Bad wird fleissig mit frischem Bade aufgebessert und zwar kommen gewohnlich auf 100 Stücke à 65 Meter
30 kg doppeltchromsaures Kali,
15 kg Soda kryst. (oder entsprechend Ammoniaksoda) und
10 kg Chlorammonium.

Storck hat das sonst ubliche Chlornatrium durch Chlorammonium ersetzt, um alkalisches Catechu ohne Nachtheil fur begleitendes Roth oder Rosa, welche unter freiem Alkali bekanntlich leiden, chromiren zu können. Das freiwerdende Alkali setzt eine äquivalente Menge Chlorammonium um unter Bildung von freiem Ammoniak, welches mit den Wasserdämpfen entweicht.

Von der Durchzugskufe geht die mit dem Bade noch imprägnirte Waare direct in die Färbekufe, welche in 700 l kaltem Wasser 2 kg doppeltchromsaures Kali enthält, wird hier $^1/_4$ Stunde kalt behandelt, worauf der Wasserhahn geöffnet wird und die Waare so lange circulirt, bis das abfliessende Wasser klar erscheint. Nun wird am Clapôt gewaschen und $^1/_4$ Stunde lang kalt mit 3 g pro Liter oder mit dem entsprechenden Quantum Oleïnseife (s. S. 28) geseift. Schwere Braunböden, welche der Hauptsache nach aus Catechu bestehen, erhalten zwei solche Seifen. Nach gründlichem Seifen und Waschen wird geschleudert und getrocknet, worauf die Waare ein- bis zweimal ein schwaches Trockenchlor erhält, bis das Weiss rein erscheint.

Zur Belebung von Roth und Rosa wird die Waare entweder durch den Dampfchlorständer (Bd. I S. 145) genommen, wobei das Châssis mit fortwährend fliessendem Wasser gefüllt ist, geschleudert und in der kalten Hänge getrocknet, oder mittelst einer schwachen Picotwalze auf der Druckmaschine mit folgender Mischung geklotzt:

Praparation für Millefleurs-Artikel.

In 170 l Wasser werden
11 kg Turkischrothol eingerührt,
$^1/_4$ l Ammoniak (spec. Gew. 0,910) und eine Losung von
1 kg zinnsaurem Natron in
10 l Wasser zugegeben.

Dann wird $^1/_4$ Stunde ohne Druck gedämpft und hierauf appretirt. Roth und Rosa erholen sich durch diese Manipulation vollständig und die Waare bekommt ausserdem einen sehr milden Griff.

Die Methode eignet sich vorzuglich für die Combination schwerer Catechu- und Catechubraunböden mit Alizarinroth und -Rosa

3. Die einfachste und bequemste Chromirungsmethode, welche sich am Besten für 4—6farbige Millefleurs-Artikel mit schweren Deckern aus Catechubraun (Chrombraun mit Fuchsin u. a.) oder Schwarz mit Noir réduit oder mit Blauholz eignet, ist die im Dampfchlorständer. Man fullt das Châssis des Apparates mit der unter 1 oder besser unter 2 angefuhrten Chromlosung, wobei auch hier nicht zu viel Pression auf die Quetschwalzen gegeben und die rechte bedruckte Seite nach unten gerichtet wird, damit sich etwa abgeriebener Farblack durch Waschen in der Losung entfernt Nach dem Verlassen der Lösung passirt die Waare den Dampfkasten unter voller Dampf-Einstromung, hierauf die Spritzrohre, worauf am Clapôt gewaschen wird. Dann wird die Waare geschleudert, ausgebreitet und im Rollenständer eine Minute lang breit geseift; der Rollenständer ist mit einer Seifenlosung von 10 g pro l gefullt; die Stücke passiren bei 50°. Dann wird wieder gewaschen, geschleudert und wenn Alizarinroth und -Rosa mit combinirt sind, in der Hänge getrocknet. So behandelte Waare braucht meist keine weitere Behandlung mehr, da die Begleitfarben und das Weiss schon und klar stehen, sie kann also direct appretirt werden

Bei allen Chromirmethoden ist zu beachten, dass das Ansatzbad nicht zu lange in Verwendung bleiben darf, ohne dass man es von Zeit zu Zeit kräftig aufkocht, über Nacht absetzen lässt und das Klare vom Bodensatze abzieht, worauf man diesen entfernt, die Apparate gut reinigt und nun das alte klare Bad in Mischung mit frischem Bade wieder benützt.

III. Brechweinsteinwaare.[1]

Auch hier sind verschiedene Methoden im Gebrauch und zwar schwanken die angewendeten Antimonsalzmengen von 2—25 g pro Liter, je nach dem zu fabricirenden Artikel. Manche Coloristen verwenden Brechweinstein ohne jeden Zusatz; hiebei kommt das von Henri Schmid erwähnte „Schönen“ von Alizarinroth zur Geltung. Wieder andere verwenden, wie schon erwähnt, Mischung mit Kreide; allen den bei Anwendung von Brechweinstein, oxalsaurem Antimonoxydkali und den Antimonfluoriden vorgekommenen Unregelmässigkeiten und Uebelständen durfte Boehringer's Antimonin abgeholfen haben, auch dem von Frey gerugten Uebelstande der gelben Färbung desselben, welche eine Anwendung zur Fixation

[1] Trotzdem jetzt wohl selten noch Brechweinstein verwendet wird, wollen wir den usuellen Namen „Brechweinsteinwaare“ beibehalten.

heller zarter Töne verhinderte, indem die Firma eine reinere farblose Qualität, das Antimonin R herstellte, welches diesen Uebelstand nicht zeigt. Die frühere gebräuchlichste Methode der Antimonsalzpassage war die im Rollenständer und setzt man das Bad wie folgt an:

1000 l Wasser von 75°
2—10 kg Antimonsalz (je nach dessen Procentgehalt an Sb_2O_3)
18 „ Schlemmkreide

Das zuzusetzende Quantum von Antimonsalz richtet sich je nach der Menge des auf dem Gewebe befindlichen Anilinfarbstoffes, so dass man also bei Stücken mit wenig Anilinfarben circa 2 g p. l verwendet, während man bei mit Anilinfarben gedruckten Deckern bis zu 10, ja in manchen Fabriken bis zu 25 g p. l steigt, in diesem Falle ist natürlich der Kreidezusatz entsprechend zu vermehren.

Bei der Breitseifmaschine verwendet man gewöhnlich 10 g p. l. unter Zusatz von 20 g Kreide.

Auch beim Antimonbade ist zu beachten, dass dasselbe nicht zu lange benützt werde, da die während der Passage sich ablösenden in der Flüssigkeit gelösten Farbstoffe während des im Rollenständer circa 1 Minute dauernden Durchzugs der Waare das Weiss der meistens geölten Waare leicht anfärben, was ein nachheriges verhältnissmässig kräftiges Chloren der Stücke erfordert, das man gerne vermeidet. Zweckmässig kocht man das Bad unter Kreidezusatz dann tüchtig auf, lässt über Nacht absetzen und zieht den andern Tag die klare Flüssigkeit ab, um sie, ganz wie beim Chrombade, zum Mischen mit frischem Bade zu benützen.

Die weitere Behandlung der Stücke ist nahezu dieselbe, wie bei der Chromwaare. Die Waare geht aus der Antimonlösung durch einen Rollenständer mit fortwährend fliessendem Wasser, passirt dann einige Spritzröhren und geht direct auf die Färbekufe, wo sie unter fortwährender Erneuerung des Wassers so lange in diesem circulirt, bis es klar abfliesst. Man sperrt dann den Wasserzufluss ab und setzt der Kufe soviel Seifenlösung zu, dass der Seifengehalt 3 g pro Liter entspricht, behandelt die Waare in dieser kalten Seife $^1/_2$ Stunde, worauf man den Wasserhahn wieder öffnet und so lange mit dem Wasserzulassen fortfährt, bis die Waare rein gewaschen ist; man schleudert aus, trocknet und behandelt sie wie Chromwaare.

Beim Chloren der Anilinfarben ist besonders bei hellen Tönen grosse Vorsicht anzuwenden und ist es besser, einige Male mit ganz verdünnten Chlorkalklösungen zu arbeiten, als nur einmal mit starken, da das Chlor auf den Antimon-Tanninlack stark einwirkt und die Seifenechtheit beeinträchtigt. Bei der auf der Breitseifmaschine fixirten Waare ist in Bezug auf die Appretur dasselbe zu beachten, wie bei der Chromwaare.

VII. Die Farbstoffe des Pflanzenreichs, welche zu Dampffarben verwendet werden.

Die natürlichen Farbstoffe, welche im Zeugdruck Verwendung finden, sind die des Blauholzes, des Rothholzes, des Quercitrons, des Gelbholzes, der Kreuzbeeren, des Wau u. a.

Wir werden auch die Extracte aus anderen Pflanzenstoffen, als aus Hölzern, wie z. B. der Kreuzbeeren in dem Capitel der Farbholzextracte besprechen.

Mit dem Namen Farbholz bezeichnet man verschiedene Holzarten, welche ausser dem unmittelbaren Holzgehalt in ihrem Parenchym (Würfelgewebe) Farbstoffe oder Chromogene enthalten. Diese Hölzer kommen zum grössten Theil aus warmen Ländern, aus Ost- oder Westindien, von den Antillen, den Inseln des Stillen und Atlantischen Oceans, welche unter für das Wachsthum dieser Hölzer geeigneter Breite liegen; einige wachsen aber auch in unserem Klima und können acclimatisirt werden.

Man theilt die Farbhölzer in verschiedene Kategorien ein, je nach der Nüance, welche sie zu liefern fähig sind. Es sind dies: Blauholz (Campèche), die Rothhölzer, Sandelholz, die Gelbhölzer, Quercitron u. a., welche trotz der vielen neuen zum grossten Theil vorzüglichen künstlichen Farbstoffe ihren Platz im Zeugdruck behauptet haben, wie auch die Kreuzbeeren.

Die Hölzer werden entweder in geraspeltem oder in gepulvertem Zustande zur Färberei verbraucht, während im Zeugdruck nur die aus den Hölzern bereiteten Extracte Verwendung finden.

Allgemeines über die Farbholzextracte.[1]

Die Extraction des Farbholzes geschieht im Allgemeinen auf folgende Weise: Das Farbholz wird mittelst geeigneter Maschinen zerkleinert (Stücke von 2—3 mm Dicke), in Diffusionsapparaten ähnlich wie bei den Zuckerrüben-Diffuseuren der Diffusion unterworfen und hierauf die so gewonnenen Säfte in offenen mit Rührwerk versehenen Apparaten oder im Vacuum bis zur erforderlichen Consistenz eingedampft.

In vielen, namentlich amerikanischen Fabriken wird die Diffusion unter Hochdruck vorgenommen; beide Verfahren aber haben gewisse Vor- und Nachtheile.

Die Extraction des Blauholzes unter Druck ergibt stets ein Mehr an Ausbeute, als solche ohne Druck, jedoch auf Kosten der Extractqualität. Extract, der unter Druck gewonnen wird, enthält stets eine grössere Menge harziger und auch bei manchen Holzsorten gerbsäureähnlicher Substanzen, die, da nur die Menge des Hämateïns die Güte des Extracts bedingt, die Extractqualität nur verringern. Wo es daher auf Feinheit der zu producirenden Extractsorten abgesehen ist, wird man stets ein

[1] Unter Benützung von Privat-Mittheilungen des Fachmannes in Farbholzextraction Leopold von Brühl.

Arbeiten ohne Druck vorziehen. Unter Druck erzeugte Extracte geben mit reinem Eisenmordant auf Baumwollgeweben stets ein Schwarz Gelbstich (Noir noir), während feine Extractsorten, ohne Druck bereitet, stets ein Schwarz mit mehr oder weniger Blaustich geben (Noir bleu). Fur den Zeugdruck speciell sind ohne Druck gewonnene Extracte stets vorzuziehen, da ihr Mindergehalt an Harzsubstanzen glattere und weniger in die Gravure einsetzende Farben gibt. Auch wird durch Extraction unter Druck stets eine Menge kleiner Theile der Holzfaser mechanisch dem Extracte beigemengt erscheinen, welche sich beim Druck in die Gravure einsetzen. Hat man hochconcentrirte Extracte zu verarbeiten, so ist es am vorteilhaftesten, dieselben in Fässern mit heissem Wasser unter längerem und kräftigem Rühren so zu verdunnen, dass der erkaltete Extract nur mehr 7—10° Bé zeigt. Man wird nach einigen Stunden bemerken, dass sich am Boden des Fasses ein harzartiger Satz gebildet hat, welcher viele feine Holztheile eingeschlossen enthält. Die überstehende Flüssigkeit wird vor dem Gebrauche zu Dampffarben durch feine Tücher filtrirt und so jedes Einsetzen unlöslicher Theile beim Druck verhindert. Die Rückstände im Fasse werden gesammelt und mit Wasser aufgekocht, man lässt wieder erkalten und absetzen und verwendet die Brühe zum Verdunnen von anderem 30grädigem Extracte, wodurch ein Verlust an Farbstoff moglichst verringert wird.

Druckfarben mit unter Druck bereitetem Extracte coaguliren leichter und geben daher nie so scharfen und präcisen Druck als Extracte, welche ohne Druck gewonnen werden.

Das hier Gesagte gilt ebensowohl fur Blauholz, als Rothholz und Gelbholz, nur ist zu bemerken, dass sowohl der Farbstoff des Rothholzes wie das Morin und Maclurin des Gelbholzes bedeutend empfindlicher gegen Hitze und Dampfdruck sind, als das Hämateïn, weshalb hier ein Extrahiren unter Druck noch nachtheiliger auf die Qualität einwirkt, als beim Blauholz; dasselbe gilt fur die Quercitronrinde.

Gelbholz-Extracte leiden stark durch die Hitze und ist es daher fast Sache der Unmoglichkeit, solche Extracte in offenen Apparaten einzudampfen, im Gegentheil trachtet man beim Eindampfen im Vacuum moglichst wenig Dampf und moglichst hohe Luftleere zu halten. Dies ist auch der Grund, warum einige Gelbholzextracte intensiv rothe Färbung, andere eine fast hell orangegelbe Farbe haben. Es bietet daher die Bereitung fester Gelbholzextracte bedeutend mehr Schwierigkeiten als die von Blauholz; nicht nur das Aeussere, sondern auch die färbende Kraft und namentlich die Reinheit der Nüancen leiden bedeutend unter der Hitze. Irrig ist die vielverbreitete Meinung, dass Gelbholzextracte dick sein müssen und dass ein Extract umso schoner und ausgiebiger sei, je dicker er bei gewissem specifischem Gewicht ist. Frischbereiteter Gelbholzextract ist stets dünnflüssig und röthlichbraun, nach einigen Wochen wird derselbe entsprechend der Bereitung mehr oder weniger orange und fängt an einzudicken, ohne sein specifisches Gewicht bedeutend zu verändern. Gelbholzextract setzt leichter ab als Blauholzextract; während Blauholzextract bei 25 bis 27° Bé an der Grenze des Absetzens ist (bei guter Zubereitung), setzt Gelbholzextract noch bei 30 bis 35° Bé stark ab, es bildet sich ein hellgelber Satz und eine rothbraune Flüssigkeit,

Moringerbsäure und Maclurin,[1] erstere gibt im Färben auf Baumwolle mit Thonerdemordants ein Canariengelb, während letztere gerbsäurehaltend, stets eine in's Orange ziehende Färbung gibt Ganz analog dem Gelbholzextracte verhält sich Quercitronextract; auch hier ist die beim Absetzen sich bildende Flussigkeit gerbsäurereicher als der Satz und liefert mit geeignetem Thonerdemordant mehr Orangegelb als der Satz. Mit Zinn erreicht man im Farben, wie im Druck sowohl bei Gelbholz als bei Quercitron stets mit dem Satze ein reineres und glänzenderes Orange, als mit der Flüssigkeit, welche bei manchen aus geringen Gelbholz- und Quercitronsorten bereiteten Extracten oft nur ein schmutziges Orange gibt.

Vielfach wird das zu extrahirende Blauholz vorher einer Oxydation unterworfen, doch hat dieses Verfahren, welches stets ein Mehr an Ausbeute liefert, auch gewisse Nachtheile.

Das Holz wird durch die Voroxydation stets leichter extrahirbar; alle Verfahren der Voroxydation beruhen auf einem Befeuchten des geschnittenen Holzes mit Wasser, oder mit Wasser und Salzen, wie chlorsaures Kali, doppeltchromsaures Kali, Ammoniaksalze, Salpeter, Wasserglas etc. Durch das Befeuchten quellen die Holzzellen auf, wodurch der Extractionsflussigkeit leichter Zutritt verschafft wird, die Folge hievon also eine grössere Ausbeute. Der Nachtheil der Voroxydation, namentlich der mit Oxydationsmitteln ist jedoch der, dass die so erzielten Extracte bedeutend weniger lichtbeständige Farben liefern, als Extracte, welche aus nicht voroxydirtem Holze erzielt werden.

Von Bruhl angestellte vergleichende Versuche zwischen auf verschiedene Weise bereiteten Extracten ergaben folgende Resultate: Nichtoxydirtes Holz ergab eine Ausbeute von $16^1/_2$ % Extract und mit Thonerdemordant eine rein blaue Nuance; aus ihm bereitetes Schwarz widerstand dem Sonnenlichte 30 Tage lang Durch den Einfluss von Feuchtigkeit und Luft oxydirtes Holz ergab 17,8 % Extract, mit Thonerde-Mordant ebenfalls reines Blau; aus ihm bereitetes Schwarz widerstand dem Sonnenlicht nur 18 Tage. Ausserdem ist bei dieser Voroxydation, dem „Reifen“ oder „Fermentiren“ des Blauholzes (Knecht-Rawson-Löwenthal, 1900, S. 585) grosse Erfahrung und Sorgfalt nothwendig Die Witterung hat grossen Einfluss darauf; an warmen schwülen Tagen konnen grosse Mengen Holz innerhalb weniger Stunden verderben, die reifende oder lagernde Waare ist daher gut zu beobachten, damit die Oxydation nicht zu weit gehe und der Farbstoff nicht zerstört werde. Hat diese Ueberhitzung einmal begonnen, so lässt sie sich nicht mehr aufhalten und der ganze davon ergriffene Haufen ist so gut wie werthlos, es ist dann „verbrannt“ oder „überfermentirt“. Der sich bei dieser Veränderung abspielende Vorgang ist noch nicht aufgeklärt, möglicher Weise beruht derselbe auf der Entwicklung eines Mikro-Organismus, welcher den Farbstoff zerstort Wenn das Reifen des Holzes sich richtig vollzieht, so wird das Haematoxylin durch den Sauerstoff der Luft mehr oder weniger vollständig in Haematein verwandelt. Jedenfalls spielt das Ammoniak, welches sich durch Zersetzung stickstoffhaltiger Bestandtheile des Holzes bildet, eine wichtige Rolle bei der Umwandlung des Farbstoffes. Wir werden nachher beim Blauholz darauf zurückkommen.

[1] Schützenberger-Schröder, Bd. II, 421 ff.

Nach Brühl ergab Holz, welches mit einem Zusatz von $^1/_2\,^0/_{00}$ vom Gewicht des Holzes an Kreide behandelt wurde, 18,4 $^0/_0$ Extract, mit Thonerdebeize ein Violetblau und mit ihm erzeugtes Schwarz widerstand nur 10 Tage dem Sonnenlichte.

Analoge Resultate ergaben Hölzer, welche mit doppeltchromsaurem Kali, Wasserglas, salpetersaurem Ammoniak u. s w. oxydirt waren, am meisten leidet die Farbenechtheit bei Extracten, deren Holz mit chromsaurem Kali und chlorsaurem Kali unter Zusatz von Essigsäure oxydirt war

Dieselben Resultate erzielte man bei Rothholz, Gelbholz und Quercitron

Die Bereitung von Rothholzextract geschieht wie die der anderen Farbholzextrakte; zu bemerken ist nur, dass der Rothholzextract sehr leicht absetzt, daher in den Abdampfapparaten auf gründliches Rühren geachtet werden muss. Auch leidet der Extract stark durch die Hitze, infolge dessen erscheint eine möglichst hohe Luftleere bei nur geringem Dampf in den Abdampfapparaten empfehlenswerth.

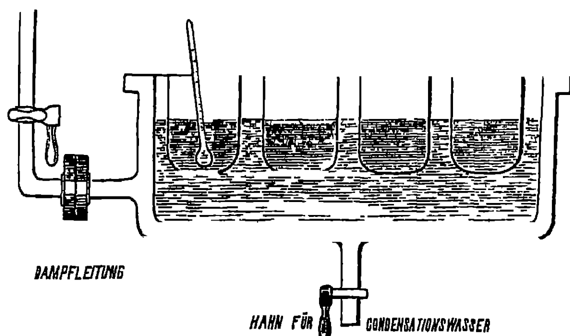
Die Farbholzextracte sind vielerlei Verfälschungen ausgesetzt; die plumpsten Verfälschungen sind Zusatz von Melasse, Dextrin, Stärkesyrup. und Roh-Glycerin und zwar bis zu 60 $^0/_0$. Ausserdem werden billigere Extracte, wie Schmackextract, Kastanienextract etc. zur Verfälschung der theuren Extracte und zwar bis zu 70 $^0/_0$ benützt.

Der Nachweis von Melasse erfolgt nach Lauber[1] am einfachsten so, dass man den fraglichen Extract entsprechend mit Wasser verdünnt, dann mit Hefe versetzt und gähren lässt. Nach erfolgter Gährung wird der gebildete Alkohol abdestillirt, seine Menge gibt einen Anhaltspunkt für die Quantität der im Extract enthaltenen Melasse.

Den besten Anhaltspunkt aber geben in allen Fällen vergleichende Druckproben mit dem weiter unten angegebenen Grau hell (S. 118), oder Ausfärbungen.

Bei letzteren geht man beispielsweise so vor: Man vertheilt zunächst durch tüchtiges Ruhren den Inhalt der Fässer, denen man Proben entnehmen will, ganz gleichmässig und nimmt dann eine Durchschnittsprobe. Von dieser wägt man 10 g in einem Becherglase ab, spült den Inhalt in eine Literflasche, füllt sie bis zur Marke mit Wasser an und schüttelt gut durch. Es entsprechen dann 10 ccm dieser Losung 0,1 g des zu untersuchenden Extractes. Man geht nun in folgender Weise weiter vor: In dem durch Dampf heizbaren Kessel (s. Fig.) mit doppelten Wänden hängen kupferne, innen verzinnte Becher im Wasser: in diese Becher werden gleiche Quantitäten Färbematerial, z. B. 10 ccm der oben angeführten Farbholzlösung pro $^1/_2$ l Wasser eingetragen und nun entweder eine Zeugprobe, auf welche Thonerdemordant, Eisenmordant und eine Mischung beider in Streifenform aufgedruckt sind, oder aber drei entsprechend kleinere Zeugproben (Länge 16 $^1/_2$ cm, Breite 8 cm), von denen die erste mit Thonerde-, die zweite mit Eisen- und die dritte mit einer Mischung von Eisen- und Thonerdemordant imprägnirt ist, hineingegeben. Vor dem Einlegen der vorher befeuchteten Zeugproben erwärmt man das Färbebad auf 25^0, geht dann in einer Stunde auf 75^0 und in einer weiteren Viertelstunde bis zum Kochen, worauf das Färben beendigt ist. Arbeitet man bei diesem Verfahren in genügender

[1] Berichte der Oesterr. Ges. zur Förderung der Chem. Industrie, Prag 1881, pag. 2.



Verdünnung, so lassen sich selbst wenige Procente der Ausgiebigkeit bequem bestimmen.

Die Stoffproben werden derartig mordancirt, dass man sie in den passend verdünnten Mordant einige Stunden einlegt, dann ausringt, auf einer Klotzmaschine im breiten Zustande gleichmässig ausquetscht und in der warmen Hänge unter fleissigem Umziehen trocknet. Nach zweitägigem Hängen werden die Proben eine Minute lang breit durch folgendes Bad gezogen.

10 l Wasser 80°
150 g Schlemmkreide
50 g Wasserglaslösung 36° Bé.

Hierauf wird gut gewaschen und in der Hänge getrocknet.

Die zum Imprägniren der Zeugproben verwendeten Mordants sind folgende.

1) Thonerdemordant von 4° Bé (Mordant K pag. 62).
2) Mischung von 6,5 l Wasser
1 „ holzessigsaurem Eisen 10° Bé
0,6 „ essigsaurer Thonerde 10°
0,5 „ Essigsäure 6°.
3) Mischung von 12 „ holzessigsaurem Eisen 10° Bé
6 „ Wasser.

Blauholz (Campecheholz).

Das Blauholz oder Campecheholz kommt in grossen von der Rinde und dem Splint befreiten Stücken von ungefähr 200 kg Gewicht in den Handel. Die stark gefurchte Aussenseite ist röthlich- bis schwärzlichbraun, das mit der Luft noch nicht in Berührung gekommene Innere dunkelgelbbraun. Das Holz ist sehr hart und nimmt eine schöne Politur an, der Geschmack zuckerartig und adstringirend, der Geruch der Veilchenwurzel ähnlich; es färbt den Speichel roth.

Der Baum (Haematoxylon campechianum), der das Blauholz liefert, gehort zur Familie der Leguminosen und wächst im mittleren Amerika, auf Jamaica, St. Croix u. s. w. Das Holz hat seinen Namen von der Campechebay in Mexico, aus welcher es sonst ausgeführt wurde und kam kurz nach der Entdeckung Amerika's nach Europa. Die verschiedenen Varietäten unterscheiden sich durch die Namen der Gegenden, aus welchen sie herstammen. Es sind:

1) Das Campecheholz von der Campechebay; es kommt in grossen dicken Scheitern vor, die dunkelbraunroth, aussen oft schwarz, innen orangeroth und gewöhnlich an einem Ende spitzig zugehackt, am andern abgesägt sind (spanischer Schnitt).

2) Das Campecheholz aus Jamaica; die Stücke sind an beiden Enden abgesägt (englischer Schnitt).

3) Das Campecheholz aus St. Domingo und Haiti, das mehr oxydirt zu sein scheint, als 1. und 2.

4) Honduras-Campecheholz.

5) Martinique- „ „ .

6) Guadeloupe- „ „ .

Die beiden letzten Sorten sind weniger reich an Farbstoff und daher auch weniger geschätzt als die andern.

Chevreul (1810) und Erdmann (1842) verdanken wir die Kenntniss der Eigenschaften und der Zusammensetzung des im Blauholz enthaltenen Farbstoffes. Der wichtigste Bestandtheil des Blauholzes ist das

Haematoxylin $C_{16}H_{14}O_6$, welches sich durch Zersetzung eines im frischen Holze enthaltenen Glukosides bildet; es ist an sich kein Farbstoff und geht bei der Oxydation leicht in das gefärbte

Haematein $C_{16}H_{12}O_6$ uber, wenn ihm durch Einwirkung des Luftsauerstoffs in Gegenwart von Alkalien 2 Atome H entzogen werden. Es ist der eigentliche Farbstoff des Blauholzes. (s. o.) Durch Chromsäure, Eisenchlorid, Vanadsäure werden höhere Oxydationsproducte von tiefschwarzer Farbe gebildet. Auf der Oxydation durch Chromsäure (s. S. 104) beruht seit langer Zeit die Anwendung des Blauholzextractes im Zeugdruck. Bei dieser Oxydation wird die Chromsäure reducirt und das Chromoxyd bildet mit dem oxydirten Haematoxylin den schwarzen Farblack. Später hat man an Stelle der Chrompassage direct das an die flüssige Essigsäure gebundene Chromoxyd in Mischung mit einem oxydirenden Salze, in diesem Falle chlorsaures Kali angewendet (s. S. 67). Seit langer Zeit schon aber hat man vorgezogen, den Blauholzextract mit oxydirenden Mitteln, wie doppeltchromsaurem Kali u. a. zu behandeln, dadurch den Farbstoff von den im Extracte befindlichen Verunreinigungen zu befreien und das Oxydationsproduct, welches unter den Namen „Indigoersatz,“ „Noir réduit,“ „Noir solide“ in löslicher Form in den Handel kommt, durch reducirende Substanzen in das weniger hoch oxydirte Product überzuführen, welches in Mischung mit Chromacetat beim Dämpfen den hochoxydirten Chromlack von tief schwarzer Farbe erzeugt und den Vortheil hat, dass keinerlei oxydirende Substanzen auf das Gewebe zu kommen brauchen.

Im Anfang kamen allerdings Producte in den Handel, welche im Dämpfen die Waare angriffen; es war dies eine Folge unrichtiger

Fabrikation, weil die Fabrikanten, welche zuerst Noir réduit lieferten, ganz unnöthiger Weise Chromalaun und namentlich Oxalsäure anwendeten und in der That ist mir schon in den 80er Jahren von Geigy, Durand und Huguénin u. a. und im letzten Decennium von Otto Starcke & Co in Leipzig-Lindenau, Buch & Landauer in Berlin und andern Firmen Noir réduit geliefert worden, welches niemals die Waare angegriffen hat.

Zu grauen und Modetönen ist nur Blauholz-Extract anwendbar, der ohne Druck bereitet ist, da die unter Druck gewonnenen Extracte (namentlich die amerikanischen) zu gelbstichig sind und in den hellen Nuancen unreine Töne erzeugen.

Das Hämateïn ist ein adjectiver Farbstoff, seine Eigenfarbe ist sehr gering, so dass es ohne Beizen nur ein leichtes Grau auf Schafwolle zu erzeugen vermag. Mit den praktisch in Betracht kommenden Beizen gibt es folgende Farben:

Mit Zinnbeizen	Violet
„ Thonerdebeizen.	Blau
„ Chrom- „	Schwarzblau
„ Eisen- „	Schwarz
„ Kupfer- „	Grünlich Schwarz.

Blauholz dient für sich allein oder in Mischung mit andern Extracten zur Erzeugung von grauen und in Mischung mit Catechu zu Modetönen, ferner von Dampfschwarz, wozu es meist unter der Form von Noir réduit genommen wird; endlich dient es zur Nüancirung, resp. zur Abdunklung einer grossen Menge von Dampffarben, wie wir dies später sehen werden. Da jedoch diese Modetöne gegen Chlor und Licht äusserst wenig widerstandsfähig sind, so werden sie nur noch in sehr seltenen Fällen gedruckt und sind meist durch Mischungen von Anilin- und Alizarin-Farbstoffen ersetzt worden, was wir bei jedem einzelnen Falle anführen werden.

Nach folgender Vorschrift erhält man ein

Grau dunkel.

9 l dunkel gebr. Stärkewasser $^1/_1$
$8^1/_2$ l Dextrinwasser $^1/_1$
2100 g Blauholzextract 10° Bé
3900 g essigsaures Chrom 17° Bé
1560 g essigsaures Eisen 15° Bé.

Grau hell.

9 l gebranntes Stärkewasser $^1/_1$
1,2 l Blauholzextract 10° Bé
3,5 l essigsaures Chrom 17° Bé
1,5 l essigsaures Eisen 15° Bé.

Die mit diesem Grau dunkel oder hell bedruckte Waare erhält zwei Mather-Platt-Passagen, wird $^1/_2$ Stunde bei $^1/_2$ atm. Druck gedämpft, erhält die S. 104 angegebene Kreidepassage, wird gut gewaschen, dann $^1/_2$ Stunde kochend mit 3 g pro Liter geseift, wieder gut gewaschen, geschleudert, getrocknet und appretirt.

Da diese Waare nicht gechlort werden darf, so ist auf ein frisch angesetztes Kreidebad und absolute Reinlichkeit bei der Fabrikation und gutes Waschen sehr zu achten. Die Breitwaschmaschine eignet sich nicht für diesen Artikel, da man besonders in der Tüchelfabrikation, wo es sich um glatte Spiegel (Füllungen) und Kanten handelt, bei dem schnellen auch mehrmaligen Durchgang durch die Breitwaschmaschine nicht im Stande ist, die Unreinigkeiten der gebrannten Stärke aus der Verdickung vollständig herauszubringen, was ein hässliches Aussehen der glatten Flächen bewirken würde.

Wegen des Mangels an Chlorechtheit werden diese Grau jedoch nur noch sehr selten angewendet; Storck hat sie durch eine Mischung aus Methylenblau, Alizarinroth und Alizarinorange ersetzt, dessen Formel später gebracht wird. Ferner brachte die Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. das Alizarinschwarz, das in Coupirung ein schönes reines Grau liefert.

Druckt man das Blauholzgrau für sich allein, so kann dies auf ungeölte Waare geschehen, während bei Combination mit Alizarin- oder Anilinfarben geölte Waare vorzuziehen ist.

Will man Grau in Chromwaare anwenden, so verfahrt man nach folgenden Vorschriften:

Dunkel Chromgrau.

12 l Gummiwasser (à 700 g)
$1^1/_2$ l Blauholzextract 10^0 Bé
$^1/_4$ l Essigsäure 6^0 Bé.

Licht Chromgrau.

12 l Gummiwasser (à 700 g)
$^1/_4$ l Blauholzextract 10^0 Bé
$^1/_4$ l Essigsäure 6^0 Bé.

Diese Grau kann man durch Zusatz geringer Mengen von Rothholz oder Gelbholz röthlich oder gelblich nüanciren.

Dampfschwarz mit Blauholz bereitete man in früherer Zeit aus Extract mit einer Mischung von Eisen- und Thonerdemordant. Diese Farbe ist aber wegen der leichten Oxydirbarkeit des Eisens rascher Farblackbildung ausgesetzt, wodurch sie nach kurzer Zeit schon unbrauchbar wird. Eine derartige Farbe war zusammengesetzt wie folgt:

Dampfschwarz mit Eisen.

$3^1/_2$ kg Stärke
13 l Blauholzextract 10^0 Bé
3 l essigsaure Thonerde 12^0 Bé
3 l holzsaures Eisen 12^0 Bé
3 l Essigsäure 2^0 Bé werden gekocht und nach dem Kochen
200 g Talg
$^1/_2$ l Olivenöl und in der Kälte
$^1/_2$ l Terpentinöl eingerührt.

Dieses Schwarz wurde hauptsächlich in Combination mit Albuminfarben gedruckt; die Waare wurde einfach gedämpft und appretirt. Heute zieht man vor, bei diesem Artikel, bei welchem das leichte Abschmieren des Eisenschwarz der Combination mit lebhaften und nicht waschechten Anilinfarbstoffen ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet, das weitaus echtere, beim chlorsauren Chromoxyd schon angeführte Schwarz anzuwenden, welches durch doppelte Umsetzung im Oxydiren Chromchlorat bildet und deshalb einen verhältnissmässig echten schwarzen Farblack erzeugt, welcher in der weiteren Fabrikation nicht abschmiert und es daher ermöglicht, das Schwarz mit den lebhaftesten Anilinfarben zu combiniren. Auf diese Weise ist das umstehende Muster, welches wir der Güte der Fabrik „Oberspree" in Nieder-Schöneweide verdanken, hergestellt. Dieser Artikel, welcher Metella genannt wird ist in folgender Reihe auf der Druckmaschine eingelegt worden: Rosa, Roth, Gelb, Grun, Schwarz und führen wir hier diese Begleitfarben an:

Rosa.

170 g Irisamin G (Cassella),
170 g Rhodamin 6 G,
5000 g Albumin $^1/_1$,
500 g Glycerin,
2000 g denat. Alkohol,
1500 g Wasser,
40000 g Verdickung ohne Essig

Roth.

3500 g Ponceau RRL gelost in
10000 g Wasser werden in
30000 g Verdickung ohne Essig eingerührt.

Gelb.

11500 g Kreuzbeerlack,
7000 g Albumin $^1/_1$,
24000 g Brit. Gummi $^1/_1$

Grün.

4000 g Gelb A.,
1000 g Grün B.,
5000 g coupirt $^1/_1$.

Gelb A

22000 g essigs Verdickung,
1200 g Auramin O,
6000 g Essigsäure,
400 g Wasser,
400 g Weinsäure

6 l Glycerin IIª und
6 l Olivenöl zugegeben und gut gekocht, bei 40°
$1^1/_2$ kg chlorsaures Kali eingeruhrt und kalt
$52^1/_2$ l essigsaures Chrom von 20° Bé zugesetzt.

Dieses Schwarz wird meist in Combination mit Albuminfarben gedruckt und erhält nach dem Dämpfen die S. 107 angegebene Seifenpassage im Rollenständer, dann wird gewaschen, schwach trocken gechlort und appretirt; vortheilhafter aber ist das Durchnehmen auf der Breitseifmaschine. Als Decker für Chromwaare druckt man

Chromschwarz CR.

$16^1/_2$ l Wasser
$4^1/_2$ l dunkel gebr. Stärke à 1 kg
$9^3/_4$ l Blauholzextract 20°
$6^3/_4$ kg Stärke
$1^1/_8$ l Quercitronextract 20°
$1^1/_2$ l Essigsäure 7°
$1^1/_2$ l Glycerin
$1^1/_2$ l Olivenöl
3 l holzessigsaure Thonerde 10° werden gut verkocht, bei 40°
375 g chlorsaures Kali eingerührt und kalt
5400 g essigs. Chrom von 20° zugesetzt.

Die Zersetzbarkeit von Ferro- und Ferricyankalium im Dämpfen unter Abgabe ihres Eisens ermöglicht die Anwendung dieser Salze als vor dem Druck unveränderlicher Eisenmordants, wobei ausserdem das Ferricyankalium eine oxydirende Rolle spielt, was besonders bei Blauholzschwarz von Vortheil ist. Eine unter Benützung dieser Reaction hergestellte Farbe ist das

Schwarz E.

18 kg Stärke
28 l Wasser
12 l Traganthwasser à 62 g
10 l Essigsäure 8°
36 l Blauholzextract 20°
6 l Quercitronextract 20°
2 l Glycerin IIª werden zusammen gekocht, bei 60° eine Losung von
2 kg Ferrocyankalium und
2 kg Ferricyankalium in
20 l Wasser eingeruhrt, endlich kalt eine Lösung von
2 kg chlorsaurem Kali in
10 kg Wasser und
15 kg essigsaures Chromoxyd von 20° zugesetzt.

Mit diesem Schwarz werden besonders sog. Bukskin gedruckt, wie sie in Warnsdorf, Gladbach, besonders aber in Russisch Polen auf Gewebe, das aus Baumwoll-Abfallgespinst hergestellt ist, seit mehreren Jahren aber in verschiedenen Fabriken auf besseres Moleskin-Gewebe gedruckt

werden. Arbeitet man mit Abfallgewebe, so wird die Waare zuerst mittelst geeigneter Maschinen „Schmirgelmaschinen“[1] gereinigt, worauf sie durch Soda passirt

Dies geschieht auf einer aus 3 Abtheilungen bestehenden Rollenkufe ohne Schlagwalzen; hinter jeder Abtheilung befindet sich ein Quetschwalzenpaar, deren letztes mit Spritzrohr-Vorrichtung versehen ist, damit keine Unreinigkeiten an den Walzen anhaften konnen. Die erste und zweite Abtheilung fassen je circa 1200 Liter und sind mit einer nahezu kochend heissen Sodalosung von 2 g calcinirter Soda pro Liter Wasser gefüllt.

Die dritte Abtheilung ist mit fortwährend sich erneuerndem kaltem Wasser gefüllt. Man gibt der Waare zwei Passagen von je 1 Minute Dauer. Bei der ersten Passage lässt man das Gewebe nach Durchgang der ersten und zweiten Abtheilung vom zweiten Quetschwalzenpaare aus direct sich aufrollen und nun die auf diese Weise mit heisser Sodalösung imprägnirte Waare in Rollen von 4—5 Stücken à 60 m über Nacht liegen. Auf diese Weise weicht sich die Schlichte grundlich ein und löst sich dann bei der am nächsten Tage folgenden zweiten Passage leichter vom Gewebe ab; bei derselben geht die Waare auch durch den dritten Kasten, worauf sie nochmals eine Breitwaschmaschine mit Wasser allein passirt, ausgequetscht und getrocknet wird Auf derart gereinigter Rohwaare entwickelt sich das Schwarz E gut, während es auf Rohwaare wohl wegen der in der Schlichte befindlichen reducirenden Substanzen an der vollen Entwicklung gehindert wird

Nach der Reinigung wird die Waare, je nachdem sie nur auf der einen oder auf beiden Seiten bedruckt werden soll, dementsprechend auf der rechten oder auf beiden Seiten gut geschoren, worauf sie zum Druck geht.

Da es öfters vorkommt, dass man abgenützte Unterlagen, welche an ihrer Festigkeit noch nicht gelitten haben, durch Färben von Glattschwarz verwerthet, so sollen hier einige Methoden der

Glattschwarzfärberei[2]

mit Blauholz angeführt werden. Die Waare wird vielfach mit Blauholz (für sich allein oder in Verbindung mit anderen Holzfarben, Gelbholz, Sandel, Catechu u. s. w.) gefärbt, indem sie erst mit einer siedenden Farbstoffabkochung gesättigt und dann durch eine kalte Losung von Eisenvitriol genommen wird. Eben daselbst ist folgendes billiges Schwarz erwähnt: Die gut ausgekochte Waare wird mit einer heissen Lösung von Blauholz (10% Extract) geklotzt, bleibt so aufgerollt über Nacht liegen, wird in einem Bad von 2 bis 3% Schlemmkreide am Jigger einige Zeit umgezogen, worauf sie abgewunden und in kalter Lösung von 10% Eisenvitriol ½ Stunde auf dem Jigger behandelt wird, worauf sie nach dem Abquetschen auf das alte Blauholzbad zurückgeht, welchem 1% Soda und so viel heisses Wasser zugesetzt wurde, dass es 50° warm ist; nach einer Stunde wird gespült und getrocknet. Am einfachsten dürfte übrigens ein Klotzen der trockenen Stücke mit Noir réduit-Schwarz sein.

[1] Derartige Maschinen liefert A. Monforts in M. Gladbach.
[2] Knecht-Rawson-Löwenthal 1900, 593

Auf vorzugliche Weise kann man derartige Waare zu dem von der Berliner Bleiche, Färberei und Druckerei „Oberspree“ gebrachten Artikel „Damassé“ verwerthen, der weiter unten besprochen wird.

Noir réduit.

Dieses Präparat ist schon oben beim Blauholz besprochen worden; die bisher im Handel vorkommenden Qualitäten brauchten zur Fixation den Zusatz von essigsaurem Chrom und wird nach folgender Vorschrift gedruckt·

Schwarz NR.

In 6 kg Verdickung für saure Alizarindampffarben (Bd. I, S. 76) werden

1 l Essigsäure von 6° Bé,
$4^1/_2$ kg Noir réduit und schliesslich
900 g essigsaures Chrom für Schwarz von 20° Bé eingerührt.

Hat man feinere Parthien auf diese Waare zu drucken, so setzt man auf 12 kg Schwarz NR eine Lösung von 60 g chlorsaurem Natron in $^1/_2$ l Wasser zu. Auf Naphtolpraparation, besonders die von Lauber und Caberti entdeckte Antimon-Naphtolpräparation druckt man

Schwarz CP auf Präparation LC.[1]

Zu 10 l Schwarz NR setzt man eine Lösung von
100 g rothem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) in
1 l Wasser und fügt
400 ccm chlorsaures Chromoxyd von 20° Bé (s. S 70) zu.

Hat man auf die Präparation sehr feine Parthien zu drucken, so bedient man sich des

Schwarz CPF.

Zu 10 l Schwarz CP fügt man
2 l Noir réduit,
40 g rothes Blutlaugensalz in Pulver und weitere
80 ccm chlorsaures Chromoxyd von ·20° Bé.

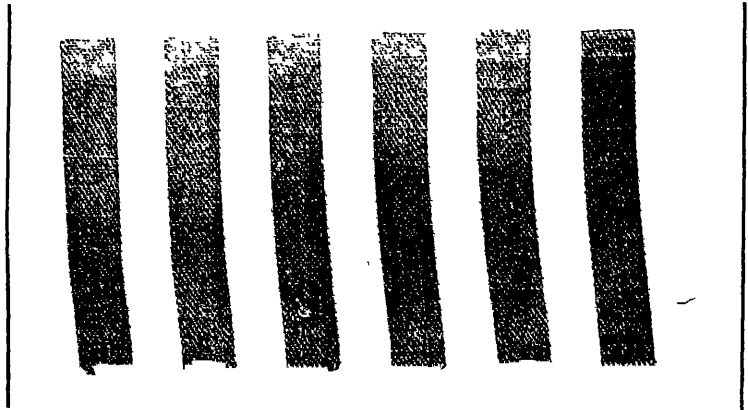
Dieses Schwarz entwickelt sich bei der Passage durch den Mather-Platt und widersteht auch ziemlich kräftiger Seife. Das Schwarz mit Noir réduit ist für alle Fälle zu brauchen, fur Kreide-, Chrom- und Brechweinsteinwaare. Auch hier ist nach dem Druck eine grundliche Voroxydation zu empfehlen und wenn es die begleitenden Farben gestatten, ein Chromiren im Dampfchlorständer, wie es bereits besprochen worden ist, jeder anderen Fixationsmethode vorzuziehen.

Mit Noir réduit bedruckte Waare hält kochendes Seifen sowie schwaches Chloren recht gut aus und ist daher jedem anderen Blauholzschwarz vorzuziehen.

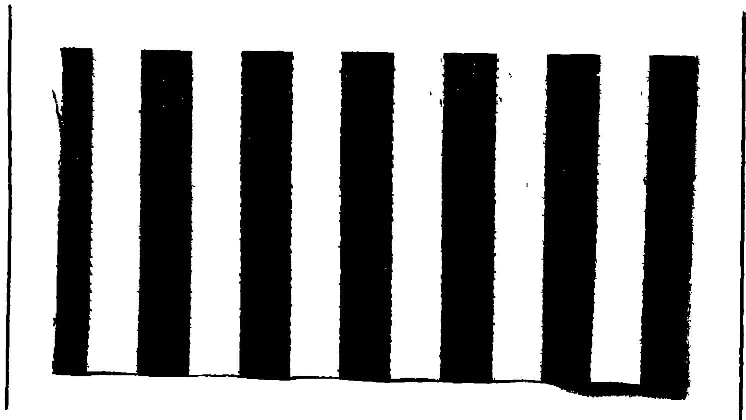
Seit einiger Zeit bringen Otto Starcke & Co in Leipzig-Lindenau und die Pabianicer Actien-Gesellschaft für chemische Industrie in

[1] Unter diesem Namen wurde s. Zt. das Antimon-Naphtol von den Farbenfabriken Elberfeld in den Handel gebracht.

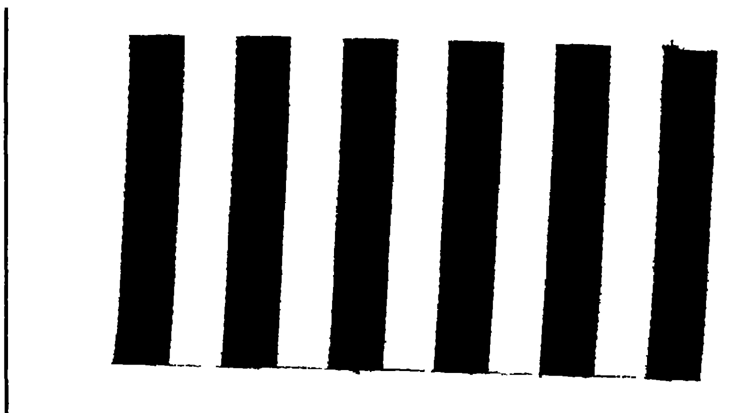
Pabianice, russ. Polen, ein Noir réduit in den Handel, welches zur Fixation keines Zusatzes von Chromacetat braucht; man mischt einfach das Noir réduit mit essigsaurer Verdickung, druckt auf, passirt durch den Mather-Platt, dämpft wie sonst und gibt nun je nach den Begleitfarben ein Kreide- oder Antimon- oder Chrombad. Nachstehende Muster sind mit dem Noir réduit von Otto Starcke & Co gedruckt. Nach dem Druck wurde eine Stunde ohne Pression gedämpft, durch ein heisses Bad von Natriumbichromat (4 g p. l) gezogen, dann schwach gechlort. Nachstehende Muster sind gedruckt mit:



Grau OSC hell.
25 g Noir réduit F (Otto Starcke & Co.),
975 g saure Verdickung.



Grau OSC dunkel.
62,5 g Noir réduit F (Starcke),
937,5 g saure Verdickung

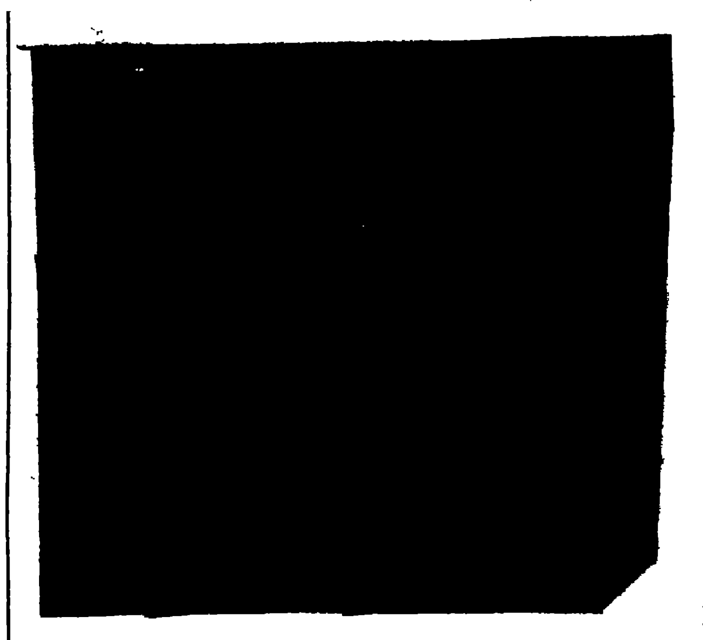


Schwarz OSC.
250 g Noir réduit F (Starcke),
750 g Verdickung.



Vorstehendes Muster ist gedruckt mit Schwarz OSC; Grau dunkel: 1 Schwarz OSC coupirt mit 2 Verdickung, das Grau hell mit 1 Schwarz OSC coupirt mit 10 Verdickung; nach dem Druck wird durch den Mather-Platt genommen, 1 Stunde ohne Druck gedämpft, wie oben chromirt und gewaschen.

Der S. 125 o erwähnte Artikel „Damassé" wird auf folgende Weise hergestellt: Die gut gereinigte gefärbte Waare wird nach dem Trocknen appretirt, gaufrirt und schliesslich mit dem in Bd. I angeführten Russschwarz überdruckt. (Muster s. folg. S.)



Rothholz.[1]

(Fernambukholz, Bimasrothholz, Limaholz, Sapanholz etc.)

Die Bäume, welche dieses Holz liefern, gehören in die Familie der Leguminosen u. zw. der Gattung Caesalpina, die in Ostindien, Südamerika, auf den Antillen einheimisch sind.

Es sind meist in Scheiten, Balken oder Prügeln in den Handel kommende Hölzer von innen gelbrother, aussen aber in Folge Oxydation des Farbstoffes an der Luft von braunrother Farbe. Das Holz ist schwerer als Wasser (spec. Gew. 1,014) und besitzt ziemliche Festigkeit. Fernambukholz ist die feinste Qualität; Costarica und Sappanceylon sind minderwerthig.

Rothholzextract findet gegenwärtig nur noch sehr selten Verwendung im Kattundruck, besonders zu billigem Dampfbraun im Druck ordinairer Barchente und zum Blenden der Mordants. Die Rothholzlacke sind wenig echt, ob mit Thonerde, ob mit Chrom hergestellt.

Das färbende Princip des Rothholzes verhält sich dem des Blauholzes vollkommen analog. Es führt den Namen Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ und wird gerade so wie das Hämatoxylin durch Oxydation in den eigentlichen Farbstoff Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$ überführt

Brasilin, bezw. Brasileïn sind Beizenfarbstoffe und liefern mit verschiedenen Metallbeizen verschiedene Farben.

[1] Georgievics, Farbenchemie, Leipzig und Wien 1902, S 338.

Aluminiumbeizen	geben	Rosenroth.
Chrom	„	„	Violet bis Bordeaux.
Eisen	„	„	Graues Violet bis Purpur.
Kupfer	„	„	Drap bis Braun
Zinn	„	„	Carminroth.

Der Rothholzextract dient, wie schon oben erwähnt, zur Herstellung eines billigen Chrompuce:

Chrompuce BH.

11 kg Stärke
$3^1/_2$ kg dunkelgebrannte Stärke
26 l Wasser
16 l Traganth à 62 g
32 l Rothholzextract 20° Bé
4 l Blauholzextract 20°
$3^1/_2$ l salpetersaure Thonerde 15°
20 l essigsaure Thonerde 11°
$4^1/_2$ l Oel werden gekocht und bei 75°
1750 g chlorsaures Kali
7 kg Würfelcachou gelöst in
27 l Wasser und
$8^3/_4$ l Essigsäure 6° Bé eingerührt.

Dieses Puce kann auch mit Fuchsin geschönt werden; es eignet sich hauptsächlich für einfärbige Deckmuster und wird nach dem Dämpfen nach der in diesem Bande beschriebenen Methode chromirt und gründlich gewaschen, worauf die Waare Trockenchlor nach Bedarf erhält und zum Appret geht.

Quercitron.

Unter diesem Namen kommt ein Färbematerial in den Handel, welches die zerkleinerte Rinde oder richtiger ein Gemenge von Splint und Rinde eines in Nordamerika vorkommenden Baumes, der Färber- oder Schwarzeiche (Quercus nigra oder tinctoria) vorstellt. Die von der Epidermis befreite Rinde wird einfach getrocknet, dann gepulvert oder gemahlen. Je mehr feines Pulver die Waare enthält, desto hoher ist ihr Werth, da die holzige Faser, welche sich nicht leicht mahlen lässt, nur wenig Farbstoff enthält. Die wichtigsten Handelssorten sind das Philadelphia-Quercitron, die beste Sorte, und das Baltimore-Quercitron, von geringerem Färbevermögen und mit Bast- und Holztheilen noch reichlich vermengt An wesentlich wirksamen Bestandtheilen enthält das Quercitron 1. eine Art Gerbsäure, welche ähnlich wie Tannin Eisensalze blauschwarz fällt, 2. das Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12}+2H_2O$; es bildet blassgelbe, tafelförmige, mikroskopische Krystalle, welche leicht in Alkohol löslich sind. Der Körper gehört in die Reihe der Glukoside, indem er sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Isodulcit (Quercitrinzucker) und Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$ spaltet; dieser bildet lebhaft gelb gefärbte nadelförmige Krystalle, die sich in heisser conc. Essigsäure reichlich lösen.

Gute Quercitronrinde hat einen stark herben, zugleich bitteren Geschmack und färbt den Speichel stark gelb. Die Abkochung der Rinde zeigt eine orangerothe Farbe und einen starken an Eichenlohe erinnernden Geruch; sie reagirt sauer, nimmt bei längerem Stehen an der Luft unter gleichzeitiger Ablagerung eines schmutzig braunen Bodensatzes (unreines Quercitrin) eine rothbraune Farbe an und gesteht endlich zu einer geronnenem Blute ähnlich aussehenden Masse Die frisch bereitete Quercitronabkochung zeigt folgende Reactionen.

Alaun macht die Farbe lebhafter und erzeugt gelben Niederschlag, Zinnchlorür gibt braune, Zinnchlorid gelbe Fällung, Bleiacetat bräunlichgelbe flockige, Kupferacetat olivgrüne und Eisensalze endlich olivbraune, langsam entstehende Fällung.

Die Farbkräftigkeit der Rinde, wie des Extractes wird ebenfalls durch vergleichende Probefärbungen bestimmt; die des Extractes auch durch vergleichende Druckfarben in Mischung mit essigsaurem Chromoxyd Der Extract findet immer noch viel Anwendung im Kattundruck zu Olivetonen und auch in Verbindung mit künstlichen Farbstoffen zu Modetönen, so z B. im

Oliv ST.

5 l Wasser
5 l Quercitronextract 15° Be
$2^1/_2$ l holzessigsaures Eisen 15° Be
1 l Essigsäure 7° Bé
1500 g Stärke werden gekocht und kaltgerührt.

Oliv CL

3500 g Quercitronextract 20° Bé
420 g essigs. Kalk 10° Bé
4000 g Verdickung M (Bd I, S 75)
1000 g essigs. Chrom 25°
100 g rothes Blutlaugensalz gelöst in
600 g Wasser

Oliv dunkel.

3000 g Quercitronextract 30° Bé
750 g essigs. Kalk 10° Bé
3200 g Verdickung M
1500 g essigs. Chrom 25°
1500 g holzessigs. Eisen 14°.

Diese Nüancen sind sowohl für Chromwaare, als für Kreide- und Brechweinsteinwaare gut verwendbar und sind auch gegen Trockenchlor und Seifen sehr widerstandsfähig. In Mischung mit Noir réduit erhält man billige Olivtöne, welche zu allen Dampfartikeln verwendbar sind und mit Anilingrün oder, wo es sich um echtere Farben handelt, mit Coerulein vortheilhaft nüancirt werden können. Ziemlich dunkel ist das

Oliv P.

42 kg Verdickung M
1600 g Quercitronextract 20° Bé
7400 g Kreuzbeerextract 20° Bé
1 l Wasser
1100 g Noir réduit
$2^3/_4$ l Essigsäure
$8^1/_2$ l essigs. Chrom 16° Bé
$3^3/_4$ l essig. Kalk 15° Bé.

Ein Oliv für Waare, welche nach dem Dämpfen appretirt oder nur kalt gewaschen wird, wie die beim Blauholz beschriebenen Bukskin ist das

Oliv Pb

13 kg Stärke
52 l Wasser
15 l Traganthschleim
8 l Essigsäure von 3° Bé
60 l Quercitronextract 10° Bé
$1^1/_2$ l Olivenol und
1 l Glycerin IIa werden gekocht, bei 60°
1 kg chlorsaures Kali gelost in
10 l Wasser, nach dem Kaltrühren
$1^1/_2$ kg Noir réduit,
5 l essigs. Thonerde 15° Bé,
9 l essigs. Chromoxyd 20° Bé und
300 g Corulein S (B A.S.F.) gelöst in
3 l Condensationswasser eingeruhrt.

Gelbholz.

Die Gelbhölzer stehen in den meisten Beziehungen der Quercitronrinde bedeutend nach und werden sie und ihre Extracte daher nur noch in wenigen Fällen angewendet. Das eigentliche Gelbholz ist das rindenfreie Stammholz des Färbermaulbeerbaumes (Morus tinctoria L.), einer in Ostindien, Sudamerika, dann einzelnen Theilen Nordamerikas, Jamaika, Cuba, Tabaco, einheimischen Urticee, welche oft die Höhe von 50 bis 60 Fuss erreicht. Das Holz ist blass citronengelb, fest und hart, fast spröde, ziemlich leicht, zuweilen von röthlichen Adern durchsetzt. In den Handel kommt es in bis zu 50 kg schweren Scheiben, welche beiderseits abgeschnitten sind; auch gemahlen und geraspelt wird es auf den Markt gebracht. Die besten Handelssorten sind Cuba-Gelbholz und Tampico-Gelbholz (Mexiko). Besonders geschätzt sind die Sorten von Siam und das Madagora- oder Jungfernholz aus Indien.

Das Gelbholz enthält wesentlich zwei bei der technischen Verwendung desselben in Betracht kommende Stoffe, nämlich das Morin (Morinsäure) und das Maclurin und eine amorphe Gerbsäure. Das Morin bildet glänzende, fast farblose Krystallnadeln von schwach bitterem Geschmack und schwach saurer Reaction von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_7$. Das Maclurin $C_{13}H_{10}O_6$ ist nach Angabe verschiedener Forscher kein Farbstoff.

Eine Abkochung von Gelbholz gibt folgende Reactionen:

Alaun bringt eine lebhafte gelbe, in Salzsäure mit blaugrüner Fluorescenz lösliche Fällung hervor, essigsaures Blei eine gelborange, Kupfersulfat eine braungelbe und Kupferacetat eine dunkelgrüne Fällung. Schwefelsaures Eisenoxydul und -oxyd geben zuerst olive Fällung, welche beim Stehen dunkelbraunoliv wird. Zinnchlorur gibt braungelbe Fällung.

Gelbholzextract findet im Dampfdruck in äusserst seltenen Fällen Verwendung, in der Kattunfärberei nur zur Erzeugung eines Dunkeloliv auf Moleskins und Kalmuks (Bojki), welche mit Anilinschwarz vorgedruckt sind, ferner als Aufsetzfarbe zum Nüanciren von Cachou. Es wird auf folgende Weise verfahren. Nach dem Auskochen der Waare in Soda, wie es im Artikel Blauholz bei den Bukskins beschrieben wurde, wird sie gut gewaschen und getrocknet, mit Anilinschwarz R (s. dort) bedruckt, auf die dort angeführte Weise oxydirt, mit Soda behandelt, gut gewaschen und nun gefärbt: Für 4 Stucke à 60 m setzt man im Jigger folgende Mischung an:

60 l kaltes Wasser,
12 l Sumachextract 2° Bé,
10 l Gelbholzextract, welcher durch Auskochen von 12 kg trockenem Gelbholzextract mit 60 l Wasser bereitet ist. Man lässt die Waare vier Mal durch diese Lösung gehen, worauf sie in einem zweiten Jigger ebenfalls vier Mal durch eine Mischung von 1 l salpetersaurem Eisen in 60 l kaltem Wasser gezogen wird; dann wird gewaschen, gequetscht und getrocknet.

Einen dunklen Mode-Fond erhält man, wenn man nach zweimaliger Passage der Waare durch die Cachou-Continue-Färbemaschine erst das oben angegebene Bad von salpetersaurem Eisen 4 Mal gibt, dann wäscht und hierauf im Jigger ein Mal durch folgende Mischung zieht:

120 l Wasser 50°
6 l Gelbholz 8° Bé
1 l Blauholz 2° Bé
100 g Alaun,

hierauf wird die Waare, ohne zu waschen gequetscht und getrocknet. Die Angaben sind immer für 4 Stücke à 60 m. Durch Zufügen einiger Gramm Fuchsin oder Methylviolet oder anderer kunstlicher Farbstoffe lassen sich diese Töne beliebig nüanciren. Einen sehr hübschen hellbraunen Fond erhält man, wenn man die Stücke nur ein Mal durch die Cachou-Continue-Färbemaschine zieht, dann im Jigger 6 Züge durch folgende Mischung gibt·

140 l Wasser 50°
4 l Gelbholzextract 8° Bé
100 g Alaun.

Man quetscht ohne zu waschen und gibt im Aufsetzkasten eine Passage durch eine Mischung von

120 l kaltem Wasser und
1/8 l salpetersaurem Eisen 45° Bé.

Auch hier lässt sich durch Zugabe einiger Gramm künstlicher Farbstoffe beliebig nüanciren.

Gelbbeeren oder Kreuzbeeren.

Unter dem Namen Gelbkörner, Avignonkörner, Kreuzbeeren, persische Beeren kommen die getrockneten unreifen Beeren mehrerer in Italien, Spanien, der Türkei, Klein-Asien, Persien einheimischer, im südlichen Frankreich häufig cultivirter Rhamnus (Kreuzdorn)- Arten in den Handel und werden als Farbmaterialien verwendet. Die Beeren sind etwa erbsengross rundlich, mit drei oder vier halbkreisförmigen Einschnurungen, welche vom Stiel nach der Spitze zulaufen und den Zwischenräumen der in dem Fruchtfleische eingebetteten Samenkorner entsprechen. Die Farbe ist gelbgrun, bräunlich bis schwarz; die Beeren haben einen ekelhaften Geruch und einen bitteren, unangenehmen Geschmack.

Die im Handel geschätzteste Sorte sind die persischen Beeren, (von Rhamnus amygdalinus oder Rhamnus alaternus); sie sind etwas voller als die ubrigen, haben vier Fächer und werden über Aleppo, Smyrna und Constantinopel bezogen. Aehnlich sind die levantinischen Gelbbeeren Die „Avignonkörner" (von Rhamnus saxatilis, infectoria und tinctoria), sind etwas kleiner, dreifächerig, werden in der Dauphiné, im Languedoc und in der Provence angebaut und kommen über Avignon in den Handel. Die spanischen, italienischen, ungarischen und deutschen Gelbbeeren sind geringer und werden wenig gebraucht.

Der Farbstoff der Gelbbeeren ist in Gestalt eines oder mehrerer Glukoside, von welchen Xanthorhamnin am genauesten untersucht ist, vorhanden.

Xanthorhamnin $C_{50}H_{66}O_{12}$ ist ein eigenthümliches Glukosid und krystallisirt aus Alkohol in goldgelben alkoholhaltigen Nadeln, die in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol, in Aether und Chloroform aber unlöslich sind. Bei den Färbeprocessen wird es stets gespalten und erst das daraus entstehende Rhamnetin wird dann als Metallverbindung z. B. Thonerdelack fixirt.

Das Rhamnetin $C_{16}H_{12}O_7$ bildet den eigenthümlichen Farbstoff der Gelbbeeren, während dem Xanthorhamnin kaum ein Färbevermögen zukommt.

Die Kreuzbeeren sind Beizenfarbstoffe und geben mit den entsprechenden Metalloxyden röthere und vollere Farben, als Gelbholz und Quercitron.

Aluminiumbeizen	geben	lebhaftes	Gelb
Chrom	„	„	Braun
Eisen	„	„	Dunkel Oliv
Kupfer	„	„	Gelbliches Oliv
Zinn	„	„	Gelbes Orange.

Kreuzbeerenextract findet hauptsächlich Anwendung zu Dampfgelb, sowie zur Nüancirung einer grossen Zahl von Dampffarben. Das Gelb widersteht besonders in Verbindung mit Chrom dem Seifen und Chloren in hohem Maasse. Mit Hülfe von etwas Alizarinroth kann man es in's Röthliche ziehen.

Gelb G.

8 l Verdickung M (Bd. I, S. 75.)
1 l Wasser
$1^1/_2$ l Kreuzbeerextract 30° Bé
$^1/_2$ l essigs. Chrom 20° Bé
1 l essigs. Thonerde 20° Bé
$^1/_4$ l Alizarinroth.

Alizarinroth fur Gelb G.

60 kg Verdickung M
$5^1/_2$ kg Alizarin Gelbstich 20%
$1^3/_4$ l salpetersaure Thonerde 16° Bé
$1^3/_4$ l Rhodanaluminium 12° Bé
$1^3/_4$ l essigs. Thonerde 12° Bé
$1^3/_4$ l essigs. Kalk 15° Bé
1 l oxsals. Zinnoxyd (s. S 88).

Gelb BL.

21 kg Verdickung M
5400 g Kreuzbeerextract 10° Bé
4000 g Rhodanaluminium 11° Bé
670 g Zinnsalz
2250 g essigs. Natron kryst.

Gelb K.

$1^1/_4$ kg Weizenstärke
$^1/_2$ l Wasser
2 l Verdickung
$12^1/_2$ l Kreuzbeerextract 10° Bé werden gekocht u. kalt
1875 g Zinnsalz und
1875 g essigs Natron kryst. eingerührt.

Gelb R.

4200 g sehr dickes Gummi-(Senegal)-wasser
400 g Essigsäure
1500 g Kreuzbeerextract 10° Bé
500 g Wasser
20 g Zinnsalz
20 g Krystallsoda
500 g essigsaures Chromoxyd 18° Bé
100 g essigsaure Thonerde 11° Bé.

Auf Türkischroth-Tücher verwendet man nach dem Seifen, d. h. nachdem das Weiss des Grundes gut gereinigt ist, folgendes Klotzgelb:

Klotzgelb Stamm.

$^3/_4$ l Kreuzbeerextract 9° Bé
$^1/_2$ l essigsaure Thonerde 10° Bé
$2^1/_4$ l Gummiwasser (500 g p. l)
$3^1/_2$ l Wasser.

Klotzgelb

7 l Klotzgelb Stamm
12 l Wasser.

Nach dem Klotzen und Trocknen in der Hotflue oder auf der Spannrahme wird die Waare leicht gedämpft und geht zum Appret.

Ein sehr echtes Kreuzbeergelb ist das folgende

Kreuzbeergelb V.

16 l Britishgum à 600 g
3 l Kreuzbeer 12° Bé
$1\frac{1}{2}$ l essigsaures Chromoxyd 13° Bé
200 g Zinnsalz
200 g Essigsäure 6° Bé.

Dem Kreuzbeerklotz wird auch, wenn man ein reines Gelb, statt des mehr in's Orange stechenden Kreuzbeergelb haben will, ein Bleichromatgelb vorgezogen: Man klozt die fertige, gut gereinigte und gechlorte Waare mit folgender Mischung:

5 kg krystallisirter weisser Bleizucker
10 l Traganth
90 l Wasser;

hierauf klotzt man mit einem 50° warmen Gemenge von

200 l Wasser
6250 g Kaliumbichromat
630 g Ammoniak,

lässt dann eine $\frac{1}{2}$ Stunde nass liegen, wäscht und trocknet.

An Stelle des Kreuzbeer- oder des Bleigelb sind wohl jetzt überall künstliche Farbstoffe getreten, wie Chrysophenin (Leonhardt), Diamin-Echtgelb (Cassella), Chloramingelb und -Orange (Farbenfabriken Elberfeld).

Wau.

Der Wau oder das Gelbkraut ist eine krautartige Pflanze aus der Gattung Reseda (Reseda luteola), welche ziemlich 1 m hoch wird, und wird in Frankreich, Deutschland und England angebaut. Der gelbe Farbstoff, der sich in allen Theilen der Pflanze, besonders reichlich jedoch in den oben bluhenden Aesten vorfindet, ist das kurzlich von Kostanecki synthetisch dargestellte Luteolin $C_{15}H_{10}O_6$.

Die Abkochungen des Wau sind blassgrunlichgelb, haben süsslichbitteren Geschmack und einen eigentümlichen unangenehmen Geruch; sie reagiren schwach sauer, geben mit Alaun, Zinnsalz und Bleizucker gelbe, mit Kupferacetat gelbbraune Fällung, mit Eisenacetat olive Färbung, beim Stehen braune Ausscheidung.

„Der Wauextract wird viel zu wenig gewürdigt," so schreibt Knecht mit vollem Recht, denn die mit ihm erzeugten Dampffarben zeichnen sich durch besondere Lebhaftigkeit und Echtheit aus, nur ist dabei zu beachten, dass wenn Waugelb oder -oliv in Combination mit schwereren Deckern gedruckt wird, die Waare nicht allzulangen Manipulationen, sei es in Fixationsbädern, sei es im Seifen ausgesetzt werden darf, da die im Farblack befindliche Thonerde sehr schnell und begierig den bei der Manipulation von den Begleitfarben abfallenden Farbstoffüberschuss an sich zieht, wodurch sowohl Gelb als Oliv einen

hässlichen unangenehmen Ton erhalten. Die einzig gute Behandlung für Waufarben ist die S. 110 unter 3 angegebene Chromirungsmethode, ist aber wegen begleitender basischer Farbstoffe eine Brechweinsteinpassage nothwendig, so geschieht dies auf der Breitseif- und -Waschmaschine.

Waugelb.

4 kg Weizenstärke
9 l Wasser
5 l Kreuzbeerextract 10° Bé
14 l Wauextract 25° Bé werden gekocht und kalt
7 l Rhodanaluminium 13° Bé
1 kg Zinnsalz und
3½ kg essigs. Natron kryst. eingerüht.

Wauoliv hell

3500 g Weizenstärke
15 l Wasser
30 l Traganthschleim à 62 g
5325 g Wauextract 15° Bé und
1 kg Olivenöl werden gekocht und kalt
675 g Noir réduit
2 l Essigsäure 6° Bé
5780 g essigsaures Chrom 16° Bé und
2500 g essigsaurer Kalk 15° eingerührt.

Wau-Oliv dunkel

3875 g Stärke
7½ l Wasser
15 l Traganthschleim
7½ l Wauextract 25° Bé
7½ l Kreuzbeerextract 20° Bé
1⅛ l Oel werden gekocht und kalt
1220 g Noir réduit
2625 g Essigsäure 6°
8625 g essigsaures Chrom 16° und
3750 g essigsaurer Kalk 15° eingerührt.

Cachou (Catechu).

Das Cachou ist ein Pflanzenextract, welcher aus verschiedenen in Ostindien vorkommenden Palmen, Mimosen und Rubiaceen gewonnen wird. Im Handel finden sich namentlich folgende Sorten:

1. Das Pegu-Cachou, ein Extract, der in grossen Stücken oder reichlich mit Blättern durchsetzten Blöcken auf den Markt kommt; es besitzt eine braune bis schwarze Farbe und zeigt auf dem frischen Bruche lebhaften Glanz.

2. Die Terra japonica, welche besonders in der Uni-Färberei gebraucht wird und aus welcher das in der Kalmukfabrikation in grossen Quantitäten angewendete sogenannte präparirte Cachou bereitet wird. Die Terra japonica wird aus dem Kernholz der Acacia catechu und auch aus der

Betel- oder Arecanuss, der Frucht der Areca catechu oder Arecapalme, sowie auch aus derem Holz erhalten. Das Holz oder die Früchte werden mit Wasser ausgekocht, die Lösung zur Syrupdicke eingedampft und in hölzerne Formen gefüllt oder auf den Erdboden aufgestrichen, wo sie beim Abkühlen erstarrt.

Das präparirte Cachou kann man sich selbst auf folgende Weise herstellen:

75 kg Terra japonica werden unter Zusatz von
3 kg Alaun
1 kg Kupfervitriol
3 l Wasser geschmolzen.

Es geschieht dies in einem Kessel mit doppelten Wänden, wobei fleissig zu rühren ist; letzteres besonders aber dann, wenn man in Kesseln über directem Feuer arbeitet, da die Mischung sonst an den Kesselwandungen leicht anbrennt. Man erhitzt 3 Stunden und giesst dann die zähflüssige Masse in hölzerne Kästen aus, wo sie bald erstarrt. Will man das Cachou nüanciren, so werden auf das oben angegebene Quantum 3—4 kg fein gemahlenes Sandelholz eingerührt und mitgekocht.

Die durch das „Präpariren" des Catechu bewirkten Veränderungen beruhen in erster Reihe auf Wasserabspaltung (durch Erhitzen auf 130—150°) und Ueberführung des Catechins in Catechugerbsäure. Neben der Catechugerbsäure entstehen besonders bei zu starkem Erhitzen, harzartige Stoffe, vielleicht Japonsäure.

Das aus Fabriken bezogene präparirte Cachou ist häufig mit Rindsblut, Ziegelmehl, feingemahlener ausgelaugter Gerberlohe und anderen werthlosen Substanzen verfälscht. Den besten Massstab für eine gute Waare gibt hier stets eine vergleichende Druckprobe, welche man auf folgende Weise anstellt: Man löst

100 g der zu untersuchenden Cachou-Sorte in
6 l Wasser,

stellt die Lösung nach dem Erkalten auf 4° Bé und bereitet nun eine Druckfarbe aus

650 g Cachoulösung 4° Bé
80 g Weizenstärke
200 g Wasser
15 g Chlorammonium (Salmiaksalz), welche man kocht und wozu nach dem Erkalten
15 g salpetersaures Kupfer 50° Bé und
10 g Terpentinöl gegeben werden. Man druckt Probestreifen, oxydirt entweder durch zweitägiges Verhängen bei 40° oder zwei Passagen durch den Mather-Platt bei 210° F., chromirt heiss nach der S. 108 angegebenen Methode, wäscht und trocknet. Durch Vergleich mit präparirtem Cachou, das man sich nach der oben angegebenen Methode aus Terra japonica selbst bereitete, bestimmt man dann die Güte der Waare.

3. Das Würfel-Cachou oder Gambir, das in Säcken verpackt in Form würfelförmiger Stücke in den Handel kommt. Das Gambircachou wird durch Auskochen der jungen Stengel und Blätter von Gambir und Eindicken des so erhaltenen Auszuges gewonnen. Es kommt in Stücken

von 3—4 cm Seitenlänge von aussen dunkelbrauner, innen hellgelber bis graugelber Farbe in den Handel; in heissem Wasser löst es sich leicht zu einer etwas trüben bräunlich gefärbten Flüssigkeit auf, die mit Eisenoxydsalzen einen schmutzig grünen Niederschlag gibt. Eine gute Sorte Würfel-Cachou soll nicht über 4% Aschengehalt zeigen.

Das Cachou enthält als wesentliche Bestandtheile:

1 das Catechin oder die Catechusäure;

2. die Catechugerbsäure; endlich finden sich stets braune Substanzen beigemengt, die jedenfalls Zersetzungsproducte des Catechins und der Catechugerbsäure sind und namentlich während der Concentration des Saftes entstehen.

Das Catechin $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$ oder $C_{18}H_{18}O_8$ wird leicht aus dem Cachou durch Auslaugen mit kaltem Wasser gewonnen, wobei es zurückbleibt, während nur Catechugerbsäure in Lösung geht; es bildet entsprechend gereinigt, kleine seidenglänzende Nadeln, die geruch- und geschmacklos und von neutraler Reaction sind; es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich (in 1133 Th. Wasser von 17° C.), leicht löslich aber in kochendem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether.

Bei Anwesenheit von freien oder kohlensauren Alkalien absorbirt das Catechin schnell Sauerstoff aus der Luft; es bilden sich hiebei eigenthümliche, noch nicht näher studirte Producte von brauner und rother Farbe, wie Japonsäure und Rubinsäure, auch schon durch Wasser erleidet das Catechin eine derartige, wenn auch bedeutend langsamere Oxydation. Auf dieser Eigenschaft des Catechins, sehr leicht durch Oxydation braune unlösliche Verbindungen zu geben, beruht die Anwendung des Körpers in der Färberei und im Zeugdruck.

Die Oxydation des Catechins erfolgt in der Auflösung des chromsauren Salzes sofort und die braune Farbe kommt augenblicklich zum Vorschein; gleichzeitig tritt aber nothwendigerweise eine Reduction der Chromsäure ein, entweder zu Chromoxyd oder zu der intermediären Oxydationsstufe, dem chromsauren Chromoxyd Schlumberger nimmt an, dass sich das Chromoxyd mit dem oxydirten Catechu zu einem Lack verbindet, nach seiner Ansicht ist das Metalloxyd zur Entwicklung der Intensität der Farbe nothwendig; dem entgegen behauptet Heckmann,[1] dass das Oxyd mechanisch mit der braunen oxydirten Substanz vermischt sei. Dem widerspricht Schlumberger,[2] indem er an seiner früher ausgesprochenen Ansicht festhält, dass ein Metalloxyd bei der Bildung des Farblackes mitwirkt, und in der That scheinen die mangelhaften Resultate, welche man bei der Oxydation von Cachou mittelst Vanadium s. Z. erhalten hat, für die Schlumberger'sche Ansicht zu sprechen.

Die Catechugerbsäure $C_{21}H_{18}O_8$ (?) oder $C_{36}H_{34}O_{15}$, das erste Anhydrid des Catechin entsteht durch Erhitzen von trockenem Catechin auf 150 bis 160°, bei längerem Stehen einer Catechinlösung, schneller aber beim Kochen von Catechin mit ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Catechugerbsäure fällt essigsaures Eisenoxyd grün, Eisenchlorid grünbraun, Kupferacetat braun, Brechweinstein hellgelb, Zinkacetat gelb und gibt mit Bichromat einen braunrothen Niederschlag.

[1] Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XIV, SS 186 und 197.
[2] Bulletin de la société de Mulhouse Nr. 67.

Die kalte wässerige hellgelbe Losung wird durch Alkalien bräunlich, Alaun gibt eine hellgelbe Ausscheidung, während die Lösung heller und klarer wird. Eisenvitriol gibt olivgrüne, Ferrisulfat dunkelgrüne, Kupfersulfat olive Färbung, Kupferacetat schwarzbraune, Bleiacetat gelbgraue Fällung. Kaliumbichromat erzeugt eine reichlich braune, Gelatine starke röthliche Fällung.

Die verschiedenen Catechusorten finden im Zeugdruck die verschiedenste Anwendung und zwar:

1. Kann das Cachou in Mischung mit oxydirenden Mitteln aufgedruckt und der Luft ausgesetzt werden; es geht dann in Folge der Oxydation in den gefärbten unlöslichen Zustand uber und ein einfaches Kreidebad beendigt die Fixation. Durch Zusatz verschiedener Metallsalze kann man von gelben Tönen bis zu grauvioletten Modetönen gelangen.

2. Das Cachou wird in Mischung mit Metallsalzen oder auch für sich allein aufgedruckt, gedämpft und durch eine Behandlung mit chromsaurem Kali in seine unlösliche gefärbte Form übergeführt.

Auch hier kann man je nach den verschiedenen angewandten Metallsalzen die verschiedensten Nüancen erhalten.

3. Das Cachou wird unter Anwendung im Dämpfen oxydirender Agentien aufgedruckt und durch einfaches Dämpfen befestigt.

Hiebei kann durch die Mischung mit anderen Farbholzextracten, ja auch mit Anilinfarben eine grosse Anzahl der verschiedensten Nuancen erreicht werden.

4. Das Cachou wird in Mischung mit einem Metalloxyde, beispielsweise Thonerde oder Eisen unter gleichzeitigem Zusatz eines Oxydationsmittels aufgedruckt, durch Verhängen in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in seine unlosliche Form übergeführt, dann durch ein Kreidebad die Fixation von Cachou und Metalloxyd beendigt, und nun können durch Färben in verschiedenen Färbematerialien, wie Alizarin, Quercitron etc. die verschiedensten Modetöne von gelblich, rothlich, grau und violetgrau erzielt werden.

In den meisten Fällen dient als Oxydations- oder Fixationsmittel das salpetersaure Kupfer, bei Dampffarben das essigsaure Kupfer und zwar ersteres in Verbindung mit Chlorammonium Nach Kochlin's Ansicht bildet dasselbe durch doppelte Zersetzung Kupferchlorid, welches durch das Chromogen zu Chlorur reducirt wird, das im Salmiak aufgelöst bleibt und an der Luft wieder in Kupferchlorid übergeht, wodurch es von Neuem die Fähigkeit erlangt, auf einen ferneren Theil der organischen Substanz einzuwirken.

Anwendung finden im Zeugdruck namentlich die Eingangs erwähnten Sorten: Pegu-Cachou, Terra japonica und das hieraus hergestellte Würfelcachou. Da es im Zeugdruck meist in Lösungen angewendet wird, so folgen nachstehend einige Vorschriften zu deren Bereitung:

Cachou 8° Bé.

10 kg Wurfelcachou kochen mit
40 l Wasser.

Cachou 10°.

10 kg Würfelcachou
30 l Wasser.

Cachoulösung 12°.

11 kg Würfelcachou werden in
22 l Wasser gelöst und auf 40 kg gestellt.

Cachoulösung 18°.

50 kg Würfelcachou
70 l Wasser.

Pegucachou 15°.

30 kg Pegucachou
70 l Wasser.

Cachoulösung 22° für Dampfpuce.

15 kg Terra japonica werden in
5 l Essigsäure 6° Bé und
10 l Wasser gelost.

Cachou-Ansatz MS.

20 kg Pegucachou
15 kg Wurfelcachou
10 l Essigsäure 6° Bé
2 kg Grunspahn
250 l Wasser werden bis zur vollständigen Lösung gekocht; es resultiren 270 l von 4° Bé.

Es folgen nun in der oben angeführten Reihenfolge die Vorschriften zu den verschiedenen Cachoutonen:

1. Cachou fixirt mittelst des Sauerstoffs der Luft.

Stammfarbe.

6 kg Würfelcachou werden mit
15 l Wasser
1 Essigsäure 8° Bé
2250 g Chlorammonium und
4500 g Gummi arabicum bis zur vollständigen Lösung gekocht und nach dem Kaltrühren
1 l salpetersaures Kupfer von 40° Bé eingerührt. Hieraus erhält man

Cachou für Streifen.

1 l Stammfarbe
4 l Gummiwasser
200 g salpeters. Kupfer von 40° Bè.

Mode-Cachou.

1 l Stammfarbe von oben
$^{1}/_{8}$ l Mordant für Alizarinviolet 12° (S. 64)
6 l Gummiwasser à $^{1}/_{2}$ kg.

Die beiden angegebenen Farben werden hauptsächlich bei zweifärbigen Mustern in breiten Streifen in Combination mit kleinen Anilinschwarzfiguren gedruckt.

Die Stücke werden nach dem Druck 2 Tage bei 45° Wärme und 40° Feuchtigkeit verhängt, worauf sie das in diesem Bande pag. 108 angegebene Kreidebad passiren. Auch ein öfteres Durchnehmen durch den Mather-Platt bei 180—190° F dürfte genügen. Dann werden sie gut gewaschen, bis das Weiss vollständig rein ist, getrocknet und appretirt.

Man kann, falls die mit dem Cachou für Streifen gedruckten Stücke zu gelblich oder zu röthlich ausfallen sollten, dadurch nüanciren, dass man im Rollenständer eine Minute lang durch ein kaltes Bad von

1200 g Eisenvitriol
1 l Schwefelsäure von 9° Bé
1200 l Wasser

passirt; diesem Bade werden für je 100 m 10 l einer Lösung von 500 g Eisenvitriol, $^{1}/_{4}$ l Schwefelsäure 9° Bé und 150 l Wasser zugesetzt; hierauf wird die Waare gründlich gewaschen. Wird das Streifencachou oder das Modecachou in Combination mit Anilinschwarz gedruckt, so ist zwischen die Anilinschwarzwalze und die Cachouwalze eine sogenannte „Wasserwalze“ einzulegen, wie wir dies B. I, S. 197 beschrieben haben. Ohne diese Wasserwalze käme zu viel Schwarz in das Cachou, wodurch dieses total ungleich würde.

Eine schnelle Oxydation von Cachou in Continue-Apparaten gibt im Verhältniss zur angewendeten Menge von Chromogen weit hellere Nuancen als die langsame Oxydation, welche beim Verhängen erfolgt; es scheinen also die Sauerstoffüberträger bei der Continue-Oxydation nicht die genügende Zeit zu haben, um den zur vollständigen Oxydation des Chromogen nothwendigen Sauerstoff der Luft zu übertragen.

2. Cachou fixirt durch eine dem Dämpfen folgende Behandlung mit Kaliumbichromat.

Ein sehr kräftiges und lebhaftes Cachou, welches sich zu einfarbigen Sachen sowohl, wie auch zu Combinationen mit allen Farben, welche ein Chromiren ertragen, vortrefflich eignet, ist

Cachou K

6 kg Würfelcachou
3 l essigsaure Thonerde 10° Bé
3 l Quercitronextract 10° Bé
$^{3}/_{4}$ l Rothholzextract 20° Bé
$7^{1}/_{4}$ l Wasser
6 kg Gummi arabicum werden gekocht, bei 50°
1 kg Alaun

6 l Wasser
500 g Chlorammonium
300 g chlorsaures Kali eingeruhrt und kalt
500 g einer Losung von essigs Natron von 20° Bé zugegeben

Nach dem Druck und der Mather-Platt-Passage wird gedämpft und nach der S 109 unter 2, oder S 110 unter 2 angegebenen Methode chromirt Für Cachou-Schwarz gedruckte Hosenzeuge oder Moleskin (s. b Quercitron) eignet sich vorzuglich das

Cachou Pb

$7^1/_2$ kg Starke
40 l Wasser
15 l Traganthschleim à 62 g
6 l Essigsäure 8° Bé
25 l Cachoulösung 15° Bé
5 l Quercitronextract 30° Bé
600 g Rothholzextract 30° Bé
250 g Blauholzextract
$^1/_2$ l Tournantöl
$^1/_2$ l Glycerin IIª werden gut gekocht und kalt
500 g chlorsaures Kali gelost in
2 l Wasser, dann
4 l essigsaure Thonerde 15°
7 l essigs Chrom 20° und
$^1/_2$ l Terpentinol zugefugt.

Diese Hosenstoffe, auf welche das Cachou in Form unregelmässiger Punkte (Sprenkel) vorgedruckt und ein Gründel in Streifenform (vertical oder diagonal) oder Carreau mit Dampfschwarz uberdruckt wird, gehen nach dem Dämpfen 1 Minute lang durch ein 75° heisses Chrombad, 2 g Kaliumbichromat p l., werden breit gewaschen und getrocknet Bequemer jedoch ist es, sich des weiter unten angegebenen Cachou HZ zu bedienen, da dann das Chromiren unnothig wird.

Für zweifärbige Flanelle, wie sie besonders in Warnsdorf und Lodz fabricirt werden, druckt man das

Cachou MS

68 l Cachou-Ansatz MS
5800 g Stärke
750 g Mehl
$4^1/_2$ l Wasser
1275 l Chlorammonium (Salmiaksalz)

werden gekocht und nach dem Erkalten

840 g salpetersaures Kupfer 50° Bé
$2^1/_2$ l Terpertinol hinzugegeben.

Dieses Cachou wird stets in Combination mit Anilinschwarz gedruckt, u. zw. entweder direct im Rapport oder aber fur sich allein vorgedruckt

und dann mit Anilinschwarz überdruckt. Druckt man es im Rapport mit Anilinschwarz, so erhalten die Stücke nach dem Druck eine zweimalige Passage durch den Mather-Platt bei 180° F., worauf sie zum Chromiren gehen. Wird das Cachou für sich allein gedruckt, um nachher mit Anilinschwarz überdruckt zu werden, so erhält es nach dem Druck eine zweimalige Passage durch den Mather-Platt bei 210° F, dann wird die Waare chromirt, gewaschen und getrocknet, hierauf das Anilinschwarz überdruckt, worauf die Waare wie gewöhnliche Anilinschwarzwaare zweimal bei 180° F. durch den Mather-Platt geht, um nach einer darauf folgenden warmen schwachen Sodapassage gewaschen zu werden. Man erhält auf diese Weise ein weit besseres Schwarz, als wenn man das Schwarz, wie dies auch in manchen Fabriken geschieht, direct auf das vorgedruckte Cachou überdruckt, da die die Anilinschwarzbildung erschwerende Catechugerbsäure durch das Chromiren zersetzt wird und in Folge dessen der nachfolgenden Entwicklung des Anilinschwarz nicht mehr hindernd in den Weg tritt.

Das Chromiren der Flanelle erfolgt im Rollenständer:

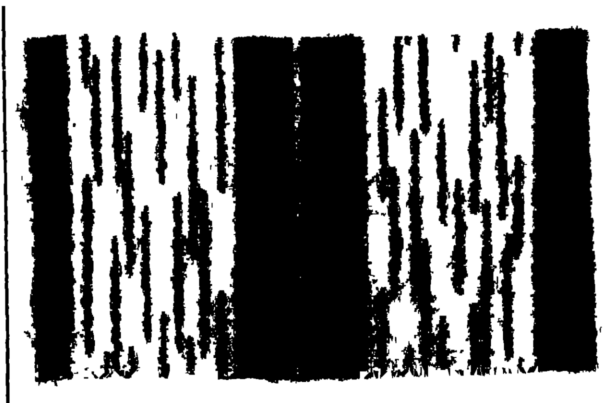
1800 l Wasser, 70° heiss
24 kg doppeltchromsaures Kali
4400 g Solvay-Soda.

Nach dem Chromiren wird gut gewaschen und getrocknet

Es ist bei der Fabrikation der Kalmuk, oder wie man sie in Polen zu nennen pflegt, Bojki, wohl darauf zu achten, dass die Waare in der Richtung der beim Rauhen durch die Karden hervorgebrachten Haare durch die Maschinen geht, da im gegentheiligen Fall die Reibung der Walzen die Baumwollfasern umlegt, wodurch die Muster ein sehr hässliches Aussehen bekommen; auch ein öfteres Bürsten nach dem Trocknen legt die Haare nicht mehr so schön regelmässig nieder, wie dies bei Beachtung des oben Gesagten erfolgt.

Viel verwendet wird für Gladbacher Flanelle ein dem Cachou MS ähnliches mit Quercitron und Blauholz nüancirtes

Flanell-Braun



Nach dem Druck passiren die Stücke durch den Mather-Platt, worauf sie wie gewöhnlich gedämpft und heiss chromirt werden. Vor dem Trocknen ist gründlich zu waschen.

Eine sehr starke Anwendung findet das im Eingang erwähnte präparirte Cachou zum Glattfärben der Kalmuk, welche nachher mit Anilinschwarzmustern überdruckt und zum Schlusse noch mit Anilinfarben nuancirt werden. Dieses Braunfärben geschieht am besten und vortheilhaftesten in continuirlicher Weise: Von 3 hinter einander befindlichen Kasten befindet sich im ersten eine Losung von 24 kg präparirtem Cachou und 2400 g Kupfervitriol in 1800 l kochendem Wasser. Die aus der Rauherei kommende Rohwaare passirt in der Richtung der Haare, oder wie man sich in der Praxis ausdrückt „nach dem Strich" diese Cachoulösung, hierauf ein Walzenpaar, welches den Ueberschuss von Cachoulosung aus der Waare entfernt und in die Kufe zuruckfliessen lasst, hierauf geht sie uber einen zweiten ca. 1000 l fassenden Kasten hinweg, damit man sehen kann, ob das Quetschwerk gleichmässig die Waare auspresst; dieser Kasten enthält nur heisses Wasser, das fortwährend zur Lösung von Chromkali zum Zusatz in Kasten III bereit ist; nachdem die Waare uber diesen Kasten hinweggegangen ist, tritt sie direct in den dritten Kasten ein, welcher auf 1000 l heisses Wasser 10 l einer Lösung enthält, welche auf 180 l Wasser 8 kg doppeltchromsaures Kali besitzt. Bei jedem Stucke von 60 m werden 3 l dieser Lösung zugefügt, nach 150—200 Stück wird das Bad abgelassen.

Nach dem Verlassen der Chromkalilosung passirt die Waare wieder ein Walzenpaar, um ausgequetscht zu werden, geht dann durch einen mit Spritzröhren versehenen Wasserkasten und passirt endlich nochmals ein Quetschwalzenpaar. Nach 2- bis 3maligem Durchgange durch diesen Apparat ist die Waare genügend dunkel gefärbt, um überdruckt werden zu konnen.

Nach dem Ueberdruck mit Anilinschwarz R (s dort) oxydirt man die Stücke entweder in der Hänge oder aber vortheilhafter durch Passiren durch den Mather-Platt, dann passiren sie nochmals den Cachoufärbe-Apparat, werden mehrere Male in heissem Wasser breit gewaschen, um die Verdickung des Anilinschwarz zu entfernen, worauf dann, je nachdem man gelbliche oder mehr rothliche Nuancen haben will, mit Mandarinorange oder mit Bismarckbraun und Fuchsin nüancirt wird.

Man verfährt auf folgende Weise: Für gebliche Nüancen gibt man auf dem Jigger pro Stuck à 60 m

20 g Mandarinorange
200 g Alaun auf
80 l Wasser

und gibt bei 55° 2 Züge, dann wird ohne zu waschen gequetscht und getrocknet. Für mehr bräunliche Nüancen gibt man auf dem Jigger für je 4 Stück à 60 m

$1^1/_2$—2 l Bismarcklosung
$1^1/_2$—2 l Fuchsinlösung

und je nach der Schwere des Musters

$^1/_4$—$^5/_8$ l Blauholzlosung 2° Bé

3—4 Zuge bei 55°, dann wird wieder ohne zu waschen gequetscht und getrocknet.

Bismarcklösung.

200 g Bismarckbraun
6 l Wasser.

Fuchsinlösung.

50 g Fuchsin
6 l Wasser.

Hat man eine Continue-Cachou-Färbemaschine nicht zur Verfügung, so arbeitet man im Jigger· Die mit Soda ausgekochte Waare wird gewaschen, gequetscht und erhält 4 Zuge bei 75° durch eine Mischung von 75 l Cachoulosung von $1^1/_2$ ° Bé (aus präparirtem Cachou bereitet) mit 75 g Kupfervitriol. Nachdem sie durch die Quetschwalzen des Jiggers gegangen ist, erhält sie auf einem zweiten Kasten 4 Züge durch eine kochende Lösung von 1 kg doppeltchromsaurem Kali in 75 l Wasser. Dann wird gut gewaschen, gequetscht und getrocknet, worauf mit Anilinschwarz R überdruckt wird.

Das Cachoubad wird fortwährend mit frischer Losung aufgebessert; dem Chrombade fügt man nach Passage jeden Ballens à 4 Stück $^1/_2$ kg doppeltchromsaures Kali zu; nach Durchnahme von 3 Ballen lässt man es ganz ab, da sonst in Folge Abscheidung von vielem Farblack im Bade keine guten Resultate erzielt werden. Nach erfolgtem Ueberdruck der Waare mit Anilinschwarz wird sie wie oben behandelt ev. nüancirt

In vielen Fabriken werden an Stelle des Cachou künstliche Farbstoffe verwendet und zwar besonders das Diamincatechin B und G von Cassella, welche mit Diaminechtgelb B mit Diaminbraun M u. a. nüancirt werden. In Russland finden besonders viel Anwendung die Tetrazobraun G und 2 G der Pabianicer Actiengesellschaft für chemische Industrie. Trotzdem aber ziehen viele Druckereien und Färbereien das Cachou vor, denn es ist einer der echtesten Farbstoffe gegen Licht, Luft, Seife, Alkalien und Säuren; auch gegen Chlor zeichnet er sich durch ziemliche Echtheit aus.

Zum Druck einfärbiger Cachou-Grundel auf Kattun eignen sich namentlich

Cachou S.

4 l Cachoulösung 18° Bé
$^1/_2$ l Kreuzbeerextract 8° Bé
$^1/_4$ l Rothholzextract 20° Bé
$^3/_8$ l Essigsäure 7°
1500 g Gummi werden gekocht und nach dem Erkalten
$^3/_{16}$ g Terpentinöl
2 l Gummiwasser
$^1/_2$ l essigs. Thonerde 15° zugegeben.

Cachou S_1.

11 kg Gummiwasser
11 kg Cachoulösung A
$3^1/_2$ kg Kreuzbeerextract 25° Bé
$3^1/_2$ l Wasser werden gekocht und kalt
625 g Natronlauge 36° Bé
1125 g Thonerdenatron 24° und
1 kg Terpentinöl hinzugefügt.

Cachoulösung A.

$5^1/_2$ kg Würfel-Cachou
9 l Wasser.

Für mehrfarbige Muster, wo das Cachou mit Roth, Schwarz und einem Puce-Decker combinirt ist, eignet sich vorzüglich das

Cachou LG (gelblich)

7 l Cachou 12°
3 l Kreuzbeerextract 10°
9 l Gummiwasser à 800 g

werden gekocht und nach dem Erkalten

$^3/_4$ l Terpentinöl
2 l Natronlauge 10° Bé
$1^1/_2$ l Thonerdenatron 24° und
45 g Zinnsalz zugegeben.

Für glatte Böden sowie breite Leisten bei Tuchern verwendet man das mit Alizarin nüancirte

Cachou Storck.

10 l Cachou 12°
600 g Alizarin gelbst. 15 %
600 g Natronlauge 10° Bé
9 l Gummiwasser à 500 g
2 l Natronlauge 10°
$1^1/_2$ l Thonerdenatron 24°.

Wird das Cachou für sich allein gedruckt oder in Combination mit Farben, welche ein heisses Chromiren nicht beeinträchtigt, so chromirt man vortheilhaft nach der in diesem Bande S. 104 unter 3 besprochenen Methode.

Die alkalischen Cachou, wie Cachou Storck, Cachou LG, Cachou S_1, muss man nach der in diesem Bande S. 103 unter 2 beschriebenen Storck'schen Methode aus den dortselbst angeführten Gründen chromiren.

3. Cachou fixirt durch die Einwirkung beim Dämpfen oxydirender Agentien.

Cachou Br.

960 g Cachoulosung 12° Bé
120 ccm Essigsäure 6° Bé
80 g Mehl
40 g Stärke
60 g Leiogomme

werden gekocht und nach dem Erkalten

23 g chlorsaures Natron
23 g Salmiak
60 g Alaun und
23 g essigsaures Natron zugesetzt.

Cachou 40.

400 g Cachou Br
100 g Quercitronextract 30° Bé
100 g Stärkeverdickung
40 g essigs. Chromoxyd 20° Bé
40 g essigsaurer Kalk 15°.

Cachou F.

440 g Traganthwasser
25 ccm Wasser
120 g Cachoulösung F
60 g essigs. Chromoxyd 20 Bé
60 g essigs. Magnesia 20° Bé.

Cachoulösung F.

500 g Wurfel-Cachou
800 g Essigsäure 6° Bé.

Für die schon mehrfach erwähnten Hosenstoffe, welche nach dem Dämpfen nur einmal breit kalt gewaschen, in manchen Fabriken sogar direct nach dem Dämpfen appretirt werden, eignet sich vorzüglich das

Cachou HZ.

10 kg Stärke
$7^1/_2$ l Wasser
50 kg Ansatz W werden gekocht und bei 60°
2 kg chlorsaures Kali

zugegeben; nach dem Erkalten setzt man

$12^1/_2$ l essigs. Chromoxyd 15°
$7^1/_2$ l essigs. Kalk 15° und
2 l Türkisch-Rothol zu.

Cachou-Ansatz W.

20 kg Würfel-Cachou werden mit
25 l Wasser
$7^1/_2$ l Essigsäure 6° Bé und
500 g Grünspahn gekocht.

Für hellere Cachounüancen auf Deckmuster druckt man

Havannah mittel.

1600 g Stärke
2 l Wasser
3 l dunkel gebr. Stärkewasser
6 l Cachoulösung 10°
$^1/_2$ l Essigsäure 7°
$^1/_2$ l Glycerin
750 g Oel werden gekocht, bei 60°
125 g chlorsaures Kali und kalt
4500 g essigs. Chromoxyd 17° Bé zugegebon.

Fur ganz lichte Töne dient das

Havannah hell

9 kg dunkel gebr. Stärkewasser
3 kg Cachoulosung 10° Bé kochen, bei 60°
100 g chlorsaures Kali und kalt
3 l essigs. Chromoxyd 17° zufugen.

Die mit Havannah mittel und Havannah hell bedruckte Waare geht nach dem Druck durch den Mather-Platt, wird gedampft und geht durch das in diesem Bande S. 108 angegebene Kreidebad, erhält dann $^1/_2$ Stunde lang eine kochende Seife mit 3 g p. l, wird grundlich gewaschen und ohne zu chloren appretirt.

Mode CR dunkel.

1650 g Stärke
1550 g dunkel gebr. Stärkewasser
$3^1/_4$ g Wasser
3200 g Cachoulösung 10°
$^1/_2$ l Blauholz 20°
510 g Essigsäure 7°
765 g Tournantol werden gekocht, nach dem Erkalten
85 g chlorsaures Kali
$3^1/_4$ g essigs. Chromoxyd 17° und
1500 g essigs. Eisen 12° zugegeben.

Mode CR mittel.

$4^1/_2$ l dunkel gebr. Stärkewasser
3670 g Dextrinwasser à 1 kg
2 l Cachou 10°
700 g Blauholz 10° werden gekocht und kalt
40 g chlorsaures Kali
3700 g essigs. Chromoxyd 17°
1080 g essigs. Essig 12° zugefügt.

Mode CR hell.

6050 g dunkel gebr. Stärkewasser
5550 g Dextrinwasser à 1 kg
2 l Cachou 10°
540 g Blauholzextract 10° werden gekocht und kalt
40 g chlorsaures Kali
3400 g essigs. Chromoxyd 17°
960 g essigs. Eisen 12° hinzugegeben.

Die mit Mode bedruckten Stücke werden ebenso behandelt wie die mit Havannah bedruckten.

Diese hellen Cachou- und Modetöne werden jetzt wohl meist mit Hülfe des Alizarins, Nitroalizarins, Alizarin-Bordeaux u. a. hergestellt (s. b. Alizarin).

Eine Jahrzehnte hindurch wichtige Aufgabe, Naturcachou weiss zu ätzen, hat endlich S. Latkiewicz[1]) gelöst; er führt die Ursache, dass auch die stärksten Chloratbeizen statt Weiss auf Cachou nur Chamois ergeben, auf die Anwendung von Eisenvitriol beim Färben zurück. Mit Bichromat allein waren die Resultate wesentlich günstiger. Die gebleichte Waare wird am Jigger (wie oben beschrieben) gefärbt, dann gespült und getrocknet, worauf mit Aetzweiss bedruckt wird.

Aetzweiss auf Cachou.

18,5 kg Blanc fixe-Verdickung
5 l Chloratlösung 35° Bé
500 g Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz) fein gestossen
1 kg Citronensäure werden kalt gemischt. Zuerst wird das rothe Blutlaugensalz mit 1 l Chloratlösung verrieben, dann die fein gepulverte Citronensäure, hierauf die Verdickung und schliesslich die restlichen 4 l Chloratlösung zugefügt.

Blanc fixe-Verdickung.

30 kg Blanc fixe en pâte
20 kg Verdickung mit Essigsäure (s. S. 76. Bd. I.)
15 kg weisses Dextrin werden mit
35 l Chloratlösung zwei Mal auf der Nassfarbenmühle fein verrieben.

[1] Lehne's Färberzeitung, 1901, 361

Chloratlösung 35° Bé.

6,5 kg chlorsaures Natron werden in
11,4 l Wasser gelost

Die gedruckte Waare wird bei mässiger Wärme getroc
Continue-Apparat gedämpft, in warmem Wasser gewaschen und ge

Für Crême-Aetze verwendet man Chloramingelb:

Crême Aetze auf Cachou.

1 kg Chloramingelb (Elberfeld) werden mit
7,5 l kochendem Wasser verrührt und in eine Lösung
16 kg Leiogomme in
22,5 l Chloratlosung von 35° Bé eingerührt und gekocht,
1 kg rothes Blutlaugensalz und
2 kg Citronensäure zugegeben.

Schwarze Soubassements, welche gleichzeitig von den A
abgeworfen werden, druckt man mit

Blau AC.

14 kg Alizarinblau S en pâte werden in
45,5 kg Bisulfitverdickung eingerührt
7 l Wasser
3,5 l essigs. Chrom 20° Bé und
350 ccm Aceton zugesetzt.

Bisulfitverdickung.

15 kg Weizenstärke
2,5 l Olivenöl
90 l Wasser werden gekocht und kalt
$^1/_2$ l Natriumbisulfit von 36° Bé und
2 l Wasser eingerührt.

Auch basische Farbstoffe können überdruckt werden; bei
wendung von nichtätzbaren Farbstoffen können die Effecte n
mehrt werden.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unterlassen, auf einen
aufmerksam zu machen, welcher beim

Dämpfen von Chlorat-Aetzen

wohl zu beachten ist: Der eben beschriebene Artikel sollte
Continue-Dämpfapparat (Bd. I, S. 119) gedämpft werden, und z
folgenden Gründen: Der von Henri Schmid s. Z. in der Chem
vorgeschlagene Zusatz von kohlensaurer Magnesia zur Aetzd
war eine Vorsichtsmassregel, um sowohl das bedruckte Gewebe
bei schweren Mustern beim Dämpfen nothwendigen Unterlagen
zerstörenden Einfluss der Gase, die sich beim Dämpfprocess e
zu bewahren

Der Hauptubelstand liegt bei den bisherigen Dampfapparaten, den dicht geschlossenen eisernen Kesseln oder holzernen Kasten darin, dass bei den meisten in der Praxis gebräuchlichen Methoden ein rascher Wechsel des im Innern des Kessels befindlichen Dampfes, welcher sich mit den aus den Druckfarben sich entwickelnden Dämpfen vermischt, nicht stattfindet; am besten ist es, die Waare einige Mal durch den Mather-Platt zu nehmen und beim nachfolgenden Dämpfen, den Dampfausströmungshahn 5 Minuten lang offen und den vollen Dampf unter fleissigem Drehen der Waarensäcke voll durchströmen zu lassen. Auf diese Weise haben die corrodirenden Gase Gelegenheit zu entweichen. Es wird gegen diesen Rath viel gesündigt und ich habe Fabriken gesehen, wo die Waare einfach in den Kessel eingehengt wurde, ohne sie beim Dämpfen überhaupt zu drehen.

Wozu sind die Drehvorrichtungen überhaupt da? Wenn nun schon bei einer Unzahl der bisher angewendeten Dämpfereimethoden vielerlei Unzukömmlichkeiten entstanden, da doch verhältnissmässig geringe Quantitäten von chlorsauren Salzen in Anwendung kamen, wie sehr erst musste die neuere Fabrikationsweise Belästigungen hervorbringen, da man später bei derselben den Zusatz der kohlensauren Magnesia wegliess! In der That theilten mir mehrere Collegen mit, dass sie mit dem Dämpfen nach alter Methode sehr schlimme Erfahrungen gemacht haben und auf die Fabrikation der Aetzartikel wegen des Abfleckens der Unterlagen und Corrosion nicht nur der letzteren, sondern ganz besonders der bedruckten Waare, verzichten mussten

Versuche mit öfterem langsamem Durchnehmen durch den Mather-Platt ergaben negative Resultate, was ich dem Grunde zuzuschreiben glauben darf, dass die Stücke in den öfteren kurzen Intervallen jedesmal abkühlen, wobei eine Unterbrechung der Reaction stattfindet.

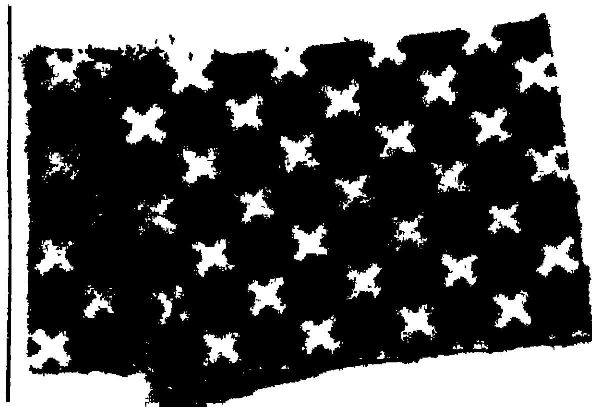
Im Druck feiner Muster, wie Carreau's, Diagonalen und besonders Gründel zeigte das Cachou sehr unangenehme Uebelstände, welche Gustav Grieder in Lehne's Färberzeitung 1901 S. 7 eingehend behandelt. Durch das Mischen von Farbstoff mit den Oxydationsmitteln findet nämlich die Oxydation nicht nur beim Dämpfen statt, sondern auch schon zum Theil in der fertigen Druckfarbe bei der Berührung mit dem Sauerstoff der Luft. Dieses an der Luft oxydirte Catechu ist nun in ganz feiner Form in der Druckfarbe vertheilt und der Grund, warum sich diese nach acht Tagen schon, wenn zwischen den Fingern zerrieben, rauh, sandig anfühlt und zur Herstellung eines guten Druckes unbrauchbar ist. Ein weiterer Uebelstand ist auch der, dass bei Catechufarben, welche nicht genügend lange gekocht worden sind oder nicht genügend Essigsäure besitzen, um das Catechu in Lösung zu halten, Catechin, welches sich sehr leicht abscheidet, auskrystallisirt; sie werden grieslich und sind auch zum Drucke unbrauchbar. Ein nochmaliges Durchdrücken durch ganz feine Filtertücher verbessert die Farbe nicht, während ein nochmaliges Aufkochen sie erst recht verdirbt. Unter andere Uebelstände rechnet Grieder die nothwendigen Vorsichtsmassregeln beim Voroxydiren der Waare vor dem Dämpfen. In der That hat Unvorsichtigkeit in diesem Falle schon viel Schaden gebracht und es ist ein Verdienst der Firma Otto Starcke & Co in Leipzig-Lindenau, den gerügten Uebelständen Ab-

hulfe geschaffen zu haben, indem sie ihr Cachoubraun OSC auf den Markt brachten. Versuche im Grossen haben gezeigt, dass man mit demselben tadellose Resultate erzielt. Der Lack ergibt glatte Druckfarben, welche sich längere Zeit unverändert erhalten Die Nuance ist ein dunkles Braun von guter Echtheit, insbesondere guter Licht- und Waschechtheit Durch Zugabe von Farbstoffen, welche sich mit essigsaurem Chromoxyd fixiren, kann die Nuance beliebig nuancirt werden. Der Farblack selbst setzt nach dreimonatigem Stehen keinen Bodensatz ab und bleibt glatt. Der Preis ist ein billiger und die Ausgiebigkeit eine gute. 250 g Cachoubraun OSC im Liter Druckfarbe ergeben ein sattes Braun. Durch eine Passage durch eine 50° warme Chrom-Sodalosung wird die Nuance vertieft und mehr ins Bräunliche gezogen.

Eine einmalige Mather-Platt-Passage von 3 Minuten speciell in Gegenwart von wenig (20 g in 1000 g Farbe) chlorsaurem Natron in der Druckfarbe, ruft die Bildung des Braun schon hervor und kann dieser Umstand zur Fabrikation ungewaschener Waare Verwendung finden.

Die Anwendungsweise ist die denkbar einfachste, indem man nur den Farbstoff mit der schon vorher fertig gestellten Verdickung mischt, unter Beifugung eines Mordant, in diesem Falle essigsaures Chromoxyd. Einen besonderen Vortheil bietet das neue Produkt, wie schon oben bemerkt, beim Druck zarter Gründel, wo einsetzende Theile von krystallisirtem Catechin leicht unreinen Druck verursachen. Wie rein der Druck mit dem Cachoubraun OSC gelingt, ist auf der Rückseite der nachfolgenden Muster, welche mit demselben gedruckt sind, ersichtlich Nachstehendes

Cachoubraun OSC hell



ist nach folgender Vorschrift gedruckt:

570 g Verdickung fur saure Alizarindampffarben (Bd. I, S.76)
285 g Braun OSC No. 4 (Starcke)
50 g Kreuzbeer-Extract 30°
70 g essigs. Chrom 20°
25 g Wasser werden gemischt.

Cachoubraun OSC mittel.

570 g Verdickung wie oben
285 g Braun OSC No. 5 (Starcke)
50 g Kreuzbeer-Extract 30°
70 g essigs. Chrom 20°
25 g Wasser.

Cachoubraun OSC dunkel.

490 g Verdickung
360 g Cachou-Druckbraun OSC No. 2 (Starcke)
30 g Noir réduit F (Otto Starcke & Co.)
30 g Kreuzbeer-Extract 30°
20 g Alizarin F X 20 %
70 g essigs. Chrom 20°.

Nach dem Druck erhalten die Stücke eine Passage durch den Mather-Platt bei 210° F., werden 1 Stunde ohne Druck oder $^1/_2$ Stunde bei $^1/_2$ atm. gedämpft, worauf sie ein Chrombad von 10 g doppeltchromsaurem Kali und 5 g Soda bei 60° erhalten. Nach gründlichem Waschen werden die Stücke getrocknet.

Von den Echtheitseigenschaften ist die sehr gute Wasch- und Säureechtheit insbesondere der chromirten Drucke, hervorzuheben. Die Säureechtheit, welche bei Hosenstoffen in Betracht kommt, ist eine gute; verdünnte Mineralsäure greift die Nüance in der Kälte nicht an. Auch der Umstand, dass sich die Farbe bei Stücken, die nachher überfärbt werden, nicht verändert, gereicht dem Produkt zum Vortheil. Die Erfahrung hat gezeigt, dass mit der Einführung dieser Produkte sich die Fabrikation der angeführten Stoffe viel leichter gestaltet und einige früher sich immer ergebende Uebelstände von selbst weggefallen sind.

Die s. Z. so hohen Preise der Garancine sowohl als des künstlichen Alizarins gaben die Veranlassung zur Fabrikation der Chromwaare; ein Chrombraun aus Cachou und Rothholz haben wir bereits oben angeführt.

Chrombraun M.

45 l Cachoulösung 14° Bé
6 kg Weizenstärke
9 l Traganthwasser à 62 g
9 l Blauholzextract 7° Bé werden gekocht, bei 60°
450 g chlorsaures Kali eingerührt und nach dem Erkalten
$13^1/_2$ l essigs. Thonerde 11°
$2^1/_4$ l Fuchsinlösung à 30 g und
$4^1/_2$ l Arsenikglycerin (s. Bd. I, S. 157) zugegeben.

Nach dem Druck wird gedämpft und heiss chromirt.

Ein sehr schönes und lebhaftes Puce zum kalten Chromiren nach Storck's Methode ist das

Chrombraun PS.

8 l Cachoulösung PS
$2^1/_2$ l Wasser
1950 g Stärke
180 g Traganthwasser
1625 g Blauholzextract 14° Bé

werden gekocht und nach dem Erkalten

1450 g essigs. Thonerde 10°
250 g Alaun
250 g essigsaures Natron
350 g Rubin N (Berlin) oder Fuchsin gelöst in
6 l Holzessig zugesetzt.

Cachoulösung PS.

8 l Wasser und
$2^1/_2$ kg Würfel-Cachou

werden gekocht und die Lösung auf 8 l abgedampft.

Der Umstand, dass bei der Fabrikation der sogenannten Chromwaare bei Einwirkung der heissen Chromirbäder Dampfalizarinroth und -Rosa sehr stark leiden, dass sie einen bräunlichen Thon annehmen, der trotz allen Seifens, Chlorens und Verhängens in feuchtem Zustande an der Luft nicht vollständig wieder wegzubringen ist, ferner der weitere Uebelstand, dass das wegen seiner Echtheit und Schönheit so schnell beliebt gewordene Methylenblau im Chromirbade einen sehr unangenehmen, schmutzig grünen Ton annahm, welcher seine Anwendung in der Chromwaare einfach unmöglich machte, brachte Storck auf den Gedanken, das von ihm entdeckte chlorsaure Chromoxyd zur Oxydation von Cachou auf der Faser selbst zu verwenden. Wir haben die Herstellung des Präparates in diesem Bande S. 69 eingehend besprochen und geben nachstehend die Vorschrift zu

Dampfpuce CL.[1]

10 l holzessigsaure Thonerde 10° Bé

30 l Cachoulösung 22° { 1 kg Ballencachou (entweder Terra japonica oder sog. präparirtes Cachou); $^1/_2$ l Wasser; 1 l Essigsäure 2° Bé }

$1^1/_2$ kg Rubin N (oder Diamantfuchsin)
11 l Essigsäure 6° Bé
$13^1/_2$ kg Weizenstärke
$3^3/_4$ l Blauholzextract 20° Bé
2 l Quercitronextract 20 Bé
16 l Wasser
$1^1/_2$ l Traganthschleim à 62 g
werden gekocht und in der Kälte
$42^3/_4$ l Oxydationsbeize (chlorsaures Chromoxyd) 17° und
2 l Türkisch-Rothöl von 54% Sulfosäure eingerührt.

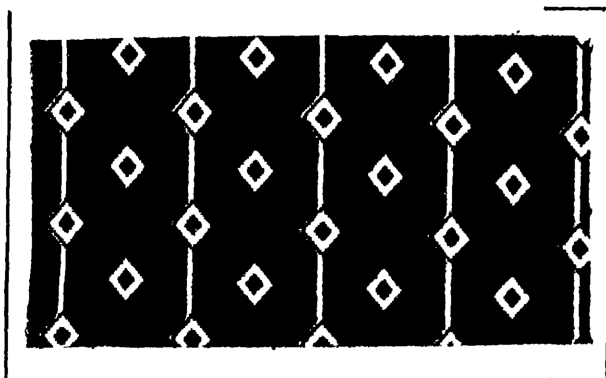
Der Zusatz der Oxydationsbeize zu den Druckfarben, das sogenannte „Ausschärfen“, geschieht am vortheilhaftesten unmittelbar vor dem Druck. Uebrigens hält sich die Druckfarbe mehrere Tage.

Man druckt dieses Puce auf mit 7% Türkisch-Rothöl präparirte Waare, wobei man langes Stehenbleiben auf den Platten in der Mansarde zu verhüten hat und sorgt dann für gründliche Oxydation entweder durch 3- bis 4maliges Durchnehmen durch den Mather-Platt'schen Oxydirkessel oder durch 2tägiges Verhängen bei 40° Wärme und 36° Feuchtigkeit.

Die in der Druckfarbe enthaltene Thonerde verhindert hiebei das Angreifen der Faser durch entweichendes Chlorperoxyd und damit letzteres die unbedruckten Stellen nicht angreife, wie dies beim Anilinschwarz sehr oft der Fall zu sein pflegt, ist eben für rasche Entfernung dieses Gases zu sorgen, wozu sich der Mather und Platt'sche Vordämpfer am besten eignet. Wegen des aus der Druckfarbe leicht auskrystallisirenden Catechins hat die Farbe Neigung, sich in die Gravur einzusetzen, wes-

[1] Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 257, pag. 293.

halb mit kreisender Burste und mit Gegenburste zu drucken rathsam ist. Nach erfolgter Oxydation wird gedampft, worauf die Waare eine Brechweinsteinpassage erhalt und so behandelt wird, wie oben bei „Brechweinsteinwaare“ beschrieben ist Ein auf ähnliche Weise hergestelltes Muster ist das nachfolgende, das wir Schlaepfer Wenner und Co verdanken



Es ist auf geolte Waare gedruckt: Alizarinroth, Tanningrun und Puce aus Cachou, Quercitron und etwas Blauholz mit essigsaurem Chrom und etwas Chlorat.

In der ersten Auflage folgte nach dem Artikel über Cachou als wichtigster Naturfarbstoff der Indigo. Die gewaltige Umwälzung, welche der kunstliche Indigo in der Färberei und im Zeugdruck hervorgebracht hat, gleichzeitig aber der Umstand, dass die Fabrikation im Zeugdruck beim künstlichen Indigo so ziemlich dieselbe geblieben ist, als beim Naturindigo, veranlassen mich, den Indigo als Uebergang von den natürlichen zu den künstlichen Farbstoffen zu benützen und demselben wegen der nothwendigen eingehenden Behandlung ein besonderes Capitel einzuräumen.

VIII. Indigo.

(Literatur: Indigo rein B.A.S.F. herausgegeben von der Bad. Anilin- und Sodafabrik; Lehne's Färberzeitung, Berlin; Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, Leipzig und Wien. — Knecht-Rawson-Loewenthal, Berlin 1900.), Storck und Bennade (Karmarsch)

Dieses Kapitel fing in der 1. Auflage meines Werkes folgenderweise an:

„Der werthvolle Indigo, welcher bis heute noch durch keinen Theerfarbstoff verdrängt werden konnte, etc." Diese Behauptung ist durch die Erfindung des künstlichen Indigo und dessen Einführung als Indigo rein durch die Bad Anilin- und Sodafabrik und nachher des Indigo der Farbwerke Hochst vollständig umgestossen. Wohl hat Indigo rein einen schweren Stand gehabt, bis es sich so allgemein einbürgerte, wie dies speciell im Zeugdruck geschehen ist, (ich werde darauf beim Indigo rein zurückkommen), allein dass es in Baumwolldruck und -Färberei den natürlichen Indigo verdrängt hat, geht aus der Thatsache hervor, dass es mir unmöglich war, aus deutschen Fabriken Aetzmuster auf Naturindigo für die neue Auflage zu erhalten. Von allen Seiten erhielt ich die Antwort: „Wir bedauern, Ihrem Wunsche nicht entsprechen zu können, da wir nur noch mit kunstlichem Indigo arbeiten." Da jedoch manche Drucker, wie bekannt, mit einer gewissen Zahigkeit am Alten hängen, da ausserdem nach den statistischen Notizen doch noch bedeutende Mengen von natürlichem Indigo eingeführt werden, so fühle ich mich veranlasst, auch in dieser neuen Auflage den Naturindigo eingehend zu besprechen, umsomehr als die Fabrikation im Kattundruck dieselbe bleibt wie früher

a) Natürlicher Indigo.

Der Naturindigo wird aus verschiedenen, hauptsächlich in Ostindien, ferner in Süd- und Mittel-Amerika wachsenden Pflanzen von 1 bis 1,5 m Höhe gewonnen. Die wichtigsten Pflanzen, welche zu seiner Bereitung angebaut werden, sind Indigofera tinctoria (gemeiner oder Färber-Indig), Indigofera disperma (zweisamiger Indig), Indigofera Anil (sichelformiger oder Anil-Indigo) und Indigofera argentea (silberblattriger Indig). Ferner gibt es noch zahlreiche Indigofera-Arten von geringerer Wichtigkeit. Die Indigofera argentea erreicht eine Hohe von 3 bis 5 m. Indigo findet sich ferner in einigen einheimischen Gewächsen, wie in der Waidpflanze, Isatis tinctoria und im Färberknöterich, Polygonum tinctorium.

Der Samen der Indigopflanze[1] wird gegen Ende Februar in Ost-Indien gesät; die Ernte findet im Juni oder Juli statt. Sobald sich die sehr kleinen rosenrothen und weissen Blüthen zeigen, werden die Pflanzen kurz über dem Erdboden abgeschnitten und in frischem Zustande in

[1] Bull. de la soc. industr. Rouen 1876 p. 434.

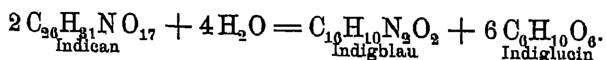
Einweich- oder Gahrungsbottichen ubereinander geschichtet, mit mässig warmem Wasser ubergossen und mit Brettern und Steinen beschwert Nach 10 bis 12 Stunden tritt eine sturmische Gährung ein, die Flussigkeit nimmt eine gelblichgrüne Farbe an und an der Oberfläche bildet sich ein blaues Häutchen. Die Gährung scheint durch einen Bacillus hervorgerufen zu sein, der mit den Microben der Lungenentzündung Aehnlichkeit haben soll Sobald es den betreffenden Bacterien an Nahrung zu mangeln beginnt, stellt sich die Buttersäuregährung und schliesslich die Fäulnissgährung ein, welche beide die Bildung des Farbstoffes nicht mehr gestatten. Bei Gegenwart von salpetrigsauren Salzen soll die Gährung gunstiger verlaufen, indem diese den Gährungsbacillen längere Nahrung bieten, nach Angabe von Schrottky soll man durch diese Verlängerung der Extrahirungszeit etwa 12 bis 15 % Mehrertrag erhalten haben. Der Eintritt der Fäulnissgährung wurde auch durch Zusatz von Carbolsäure zweckmässig verhindert

Die Gährungsflussigkeit wird nun in einen zweiten Behälter, die „Schlagkufe“ abgelassen, wo sie mit mechanisch bewegten Schaufeln $1^1/_2$ bis 3 Stunden durchgearbeitet wird und den Indigo als blauen Schlamm abscheidet. Zur Beförderung des Absetzens wird Kalkwasser zugefügt, häufig werden auch Bleizucker oder Abkochungen gerbsäurehaltiger Pflanzenfarbstoffe zugesetzt.

Der gebildete breiartige Niederschlag wird mittelst Leinwandfilter von der Flüssigkeit getrennt, zur Zerstorung vorhandener Fermente mit Wasser gekocht, filtrirt und gepresst, sodann werden die 9 bis 10 kg schweren Presskuchen in würfelförmige Stücke geschnitten und durch mehrmonatliches Liegen an der Luft getrocknet; etwa 300 kg Pflanzen ergeben durchschnittlich 1 kg Indigo.

Gleich vielen anderen natürlichen Farbstoffen kommt der Indigo also nicht fertig gebildet in der Pflanze vor, sondern in Form eines Glucosids.

Schunk nannte es Indican; es zersetzt sich durch den Gährungsprocess in eine Zuckerart, das Indiglucin und in Indigblau, den wirksamen Farbstoff:



$$2\underset{\text{Indican}}{C_{26}H_{31}NO_{17}} + 4H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 6\underset{\text{Indiglucin}}{C_6H_{10}O_6}.$$

Dieses Indiglucin soll aber nach C. J. van Lookeren-Campagne und P. J. van der Veen[1] Dextrose $C_6H_{12}O_6$ sein.

Der Indigo besteht aus einem Gemisch mehrerer Substanzen; der werthvollste Bestandtheil ist das Indigoblau oder Indigotin $C_{16}H_{10}N_2O_2$, von welchem die verschiedenen Sorten zwischen 20 bis 80 % enthalten; rein dargestellt, in unkrystallisirtem Zustande bildet es ein dunkelblaues Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in kochendem Anilin, woraus es in tiefblauen Krystallen mit kupferrothem Metallglanz krystallisirt; ferner ist es löslich in Nitrobenzol, Phenol, Chloroform, Petroleum, Paraffin und Terpentin.

Beim Erhitzen sublimirt es in kupferglänzenden Nadeln; in kalter concentrirter oder rauchender Schwefelsäure löst es sich Anfangs mit grüner Farbe (Bildung des Sulfats); beim Stehen, schneller beim Erhitzen

[1] Berl. Ber. 1895, Ref. 258 u 1014; Chem.-Ztg. Repert. 1895, 2 und 1896, 25.

färbt sich die Lösung blau unter Bildung von Indigo-mono- und -disulfosäure, deren erstere (Phönicinsulfosäure) in Wasser schwer, deren letztere leicht loslich ist und als Natriumsalz den Indigocarmin des Handels bildet.

Oxydationsmittel verwandeln das Indigoblau in wasserlosliches Isatin, welches keine Färbekraft besitzt:

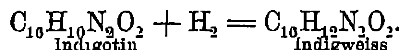


$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_4.$$

Auf dieser Reaction beruht das Aetzen auf indigoblauem Grunde, wobei das blaue Indigotin zerstört und in das lösliche Isatin überführt wird. Setzt man dem Oxydationsmittel farbige Substanzen zu, welche während des Oxydationsprocesses selbst nicht angegriffen werden, so erhält man farbige Zeichnungen auf blauem Grunde.

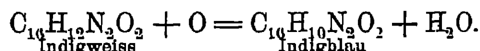
Alkalische Reductionsmittel verwandeln das Indigoblau in Indigoweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, ein weisses krystallinisches, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver, welches sich in Alkalien (wie ein Phenol) löst und sich in dieser Losung durch den Sauerstoff der Luft energisch unter Abscheidung blauer Häute von Indigo oxydirt; auch im feuchten Zustande an der Luft geht die Oxydation zu Indigoblau leicht vor sich. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des Indigo in der Färberei

Die Ueberführung des Indigotins in Indigweiss geht wie folgt vor sich:



$$\underset{\text{Indigotin}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2 = \underset{\text{Indigweiss}}{C_{16}H_{12}N_2O_2}.$$

Wird die Faser mit solchem in alkalischer Lösung befindlichen Indigweiss (der Küpenflüssigkeit) getränkt, so verwandelt sich dieses an der Luft zurück in Indigoblau und bleibt dann der Faser anhaften; man nennt letzteren Vorgang das „Vergrünen“, indem die Farbe von Grün in Blau übergeht. Der Vorgang ist folgender:



$$\underset{\text{Indigweiss}}{C_{16}H_{12}N_2O_2} + O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2O.$$

Von den übrigen Bestandtheilen des natürlichen Indigo ist nur noch das Indirubin oder Indigroth $C_{16}H_{10}N_2O_2$ von Bedeutung, welches isomer mit Indigoblau und identisch mit Indigorubin ist, ein braunrothes Pulver, ziemlich löslich in Alkohol und hiedurch vom Indigoblau trennbar.

Sonst enthält Indigo noch einen braunen Stoff, das Indigobraun, ferner ein wenig Indiggelb, sodann eine leimartige Substanz, den Indigleim und 3 bis 20 % mineralische Bestandtheile, besonders kohlensauren und phosphorsauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure.

Die von den Gegnern des künstlichen Indigo s. Z. aufgestellte Behauptung, dass den im Naturindigo enthaltenen Stoffen Indigroth, Indigbraun und Indigleim in der Färberei eine wichtige Rolle zukomme und dass sie zur Erzielung guter Färberesultate unentbehrlich seien, ja dass es ohne Indigroth kein gut auf der Faser fixirtes Indigblau gebe, sind vollständig hinfällig, denn schon im Jahre 1837 haben Schwarzenberg und Schwartz im Bull. de la soc. ind. de Mulh, Bd. X S. 413 und S. 425 das Ergebniss einer von dieser Gesellschaft preisgekrönten Arbeit

veröffentlicht; sie kommen zu dem Schluss, dass die Begleitkörper des Indigos weder nützlich noch schädlich, sondern gänzlich indifferent sind und fassen die Resultate ihrer Untersuchungen wörtlich wie folgt zusammen:

1. Der grösste Theil des Indigleims ist in der Küpe gelöst, im Satz bleibt ein kleinerer Theil. Sein Einfluss in der Färberei ist null.
2. Indigbraun bildet mit Kalk eine unlösliche Verbindung und bleibt im Satz. In der Färberei hat es keine Wirkung.
3. Das Indigroth schlägt sich beim Färben zum Theil zugleich mit dem Blau auf der Faser nieder; es vermehrt jedoch weder die Schönheit noch die Echtheit der Nüance und ist zur Erzeugung einer echten und lebhaften blauen Farbe nicht nothwendig. In grösseren Mengen kann es die Nüance sogar trüb und unansehnlich machen. —

Von den zahlreichen Indigosorten sind die asiatischen am stärksten auf dem Markte vertreten; unter denselben ragt der Bengal-Indigo hervor, mit dunkelblauer Farbe, gleichmässigem Korn und einem Gehalt von mehr als 75 % Indigblau. Weniger geschätzt ist die hellblauere Sorte; am geringwerthigsten sind die Stücke mit einem Stich ins Graue oder Grünliche, Bengal-Indigo tritt in ungefähr 40 Sorten auf, die durch Bezeichnungen, wie superfein, feinblau, blauviolet etc. unterschieden werden. Geschätzt wird ferner der Java-Indigo, der sich durch seine Reinheit auszeichnet, da er nur geringe Mengen von Extractivstoffen enthält; der geringere Farbstoffgehalt rührt von thonartigen Beimengungen her.

Es folgen dann Kurpah, Madras, Tirhoot, Andh etc. Die westindischen Sorten sind Coromandel und Manila. Von den amerikanischen Sorten kommen Guatemala und Caracas dem Bengal nahe, während der Brasil-Indigo Mittelsorte ist. Die vorzuglichste und leichteste Sorte von Guatemala-Indigo ist Floras, die zweite Sobras und die geringste Cortes. Die afrikanischen Sorten, wie der egyptische, sind wenig eingeführt.

Der Indigo kommt in würfelförmigen oder prismatischen, meist zerbrochenen Stücken in den Handel, hat dunkelblaue Farbe mit violetem oder purpurrothem Stich, ist specifisch leicht, ohne Glanz, von schwachem, aber eigenthümlichem Geruch und mattem erdigem Bruche. Beim Reiben mit dem Fingernagel nimmt die Bruchfläche einen Kupferglanz (Feuer) an. Je vollkommener diese Eigenschaften sind, umso geschätzter ist die Qualität.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Indigo ohne zu schmelzen unter widerwärtigem Geruch und Entwicklung purpurrother Dämpfe.

Verfälscht wird er häufig mit Stärkmehl, Gummi, Harz, Schiefermehl, Farbholzextract, Theerfarben, Berlinerblau u. s. w. Stärkmehl lässt sich nachweisen, wenn man den Indigo mit Wasser auskocht und das Filtrat mit Jodlösung prüft oder zu einer durch verdünnte heisse Salpetersäure entfärbten Indigolösung etwas Jodkaliumlösung hinzufügt; das freiwerdende Jod gibt mit Stärke eine blaugefärbte Verbindung. Eine Beimischung von Gummi macht sich durch die schleimige Beschaffenheit des wässerigen Auszugs des Indigo bemerkbar. Harzartige Stoffe konnen durch Alkohol extrahirt werden; beigemischter Blauholzextract ist in

Oxalsäure löslich und auf Zusatz von Thonerde-Natron erhält man einen blauen Niederschlag. Berlinerblau verwandelt man durch Kochen mit Natronlauge in gelbes Blutlaugensalz, welches durch Eisensalz nachgewiesen wird.

Werthbestimmung des Indigo:

Der Indigo des Handels enthält 20 bis 80 % Indigoblau als werthvollsten Bestandtheil. Alle Untersuchungsverfahren erstrecken sich daher auf die Ermittlung dieses Gehalts, denn aus den oben angeführten physikalischen Eigenschaften kann man auch bei grösster Uebung ein nur annäherndes Urtheil über die Qualität erhalten; selbst die Feststellung des Wasser- und Aschengehalts, sowie des specifischen Gewichts ist nur von untergeordneter Bedeutung.

Für die Analyse des Indigos sind eine grosse Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden, leider befriedigt aber keine vollkommen. Die Genauigkeit einer Mineralanalyse wird man von den auf den Indigo angewendeten Methoden indessen nicht erwarten dürfen; manche Differenzen in den Resultaten haben ihren Grund in der Schwierigkeit einer richtigen Musterziehung. Die Qualität der Indigostücke innerhalb einund derselben Parthie ist durchaus nicht immer ganz gleichmässig. Je nach der mehr oder minder richtigen Auswahl der zur Analyse bestimmten Stücke werden daher Gehaltsschwankungen möglich sein, die bei derselben Parthie bis zu 10 % betragen können. Die einzig zuverlässige Art der Probeziehung· Mahlen der ganzen Parthie, Durchmischen und Entnahme des gepulverten Musters kann nur in den seltensten Fällen angewendet werden. Den schnellsten Aufschluss über den Werth und die Anwendbarkeit gibt noch stets das ältere Verfahren des Probefärbens und des Vergleichs der Ausfärbungen mit derjenigen einer bekannten Sorte. Um ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten, nimmt man von den sämmtlichen Stücken des Musters kleine Theile und pulvert sie in einer Reibschale. Nachdem sie theilweise zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben sind, treibt man sie durch ein feines Sieb oder besser, man beutelt die Probe mit feinem Nessel. Es werden stets zwei vergleichende Versuche angestellt:

1. Vergleichende Ausfärbung auf Wolle. (B.A. u. S.F.)

Es wird je eine Quantität, welche einem bestimmten kleinen Geldwerthe, z. B. 5 Pfg. entspricht, abgewogen und vorsichtig in die 5—6fache Menge Schwefelsäure-Monohydrat (eventl. eine Mischung von 2 Theilen Schwefelsäure 67° Bé und 1 Theil Oleum, ca. 24 %) eingerührt. Man lässt unter häufigem Rühren etwa 12 Stunden bei 40, höchstens 50° stehen, löst in kaltem Wasser auf, filtrirt, wäscht nach und stellt auf 1 l ein. Mit gleichen Raumtheilen der so erhaltenen Farblösungen werden dann im sauren Bade gleiche Mengen Wollgarn oder Wollstoff gefärbt, worauf man die Färbung vergleicht.

Die Methode ist sehr gut und zuverlässig bei raffinirten und reinen Sorten. Bei diesen ist der Preis nahezu gleich, man löst also, eventl. unter Vernachlässigung einer kleinen Preisdifferenz, gleiche Mengen,

etwa 1—2 g, Farbstoff in Säure auf, färbt aus und beurtheilt die erhaltenen Nüancen. Nur fur reine Qualitäten bildet die vergleichende Ausfärbung eine werthvolle Ergänzung zu der unten beschriebenen Permanganatmethode. Anders liegen die Verhältnisse bei den Rohsorten:

Die Rohsorten enthalten neben dem Indigotin noch andere Körper in stark wechselnder Menge, die sich ebenfalls in Schwefelsäure losen und beim Färben unter Umständen die Nüance so beeinflussen, dass ein Vergleich, wenn nicht unmöglich, so doch sehr schwierig wird. Aus diesen Gründen ist es nicht angängig, einen reinen Indigo mit Rohsorten von sehr abweichender Beschaffenheit, z. B. einen feinen Bengal und einen ordinairen Kurpah untereinander zu vergleichen. Die Prufung kann nur bei ungefähr gleichgearteten Gattungen angewendet werden, wenn man sich nicht grossen Tauschungen aussetzen will. Ganz besondere Vorsicht ist bei gewissen javanischen Arten am Platz, welche viel Indigoroth enthalten. Das Indigoroth geht in schwefelsaurer Losung (in der Küpe nicht!) mit rothvioleter Farbe auf die Wolle und lässt den Indigo viel ergiebiger erscheinen, als seinem wirklichen Gehalt an Blau entspricht.

Auch die colorimetrische Probe hat nur einen bedingten Werth, die wichtigste und verbreitetste ist die Permanganatmethode. Hauptsache ist ein gutes Losen des Indigo und geben Knecht-Rawson folgende Methode als die beste an: $^1/_2$ g fein gepulverter Indigo wird in einer kleinen Reibschale mit der gleichen Gewichtsmenge Glaspulver innig gemischt. Das Gemisch wird unter beständigem Rühren mit einem Glasstabe allmählich und vorsichtig in 20 ccm conc. Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew., welche sich in einem cylindrischen Porzellantiegel von etwa 90 ccm Inhalt befindet, eingetragen, die Reibschale mit etwas Glaspulver in den Tiegel nachgespult und das Ganze $^3/_4$ bis 1 Stunde in einem Wasserofen auf etwa 90° erwärmt. Die so erhaltene Indigotindisulfolösung wird mit Wasser zu 500 ccm verdünnt und zur Abscheidung verschiedener unlöslicher fremder Körper, welche die weiteren Arbeiten beeinflussen würden, filtrirt. Da jedoch das Filtrirpapier immer etwas Farbstoff anzieht und manche Verunreinigungen auch trübe durch das Filter gehen, empfiehlt Rawson, die concentrirte Schwefelsäurelosung sich zunächst abkühlen zu lassen, mit Wasser zu verdünnen, dann mit 10 ccm einer 20 $^0/_0$igen Chlorbariumlösung zu versetzen und zu 500 ccm aufzufüllen. Die Losung klärt sich in 15 bis 20 Minuten und es konnen nun die zur Titrirung nöthigen Mengen abpipettirt werden. Die Ergebnisse sind etwa eben so gut, wie beim Arbeiten unter Aussalzen nach der verbesserten Permanganatmethode (s. u.).

Reine Indigotindisulfosäure wird durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel mehr oder weniger leicht in die blassgelbe Isatinsulfosäure übergeführt. Als Oxydationsmittel sind hauptsächlich vorgeschlagen Permanganat, Bichromat und Chlor. Leider erstreckt sich die Wirkung aller dieser Stoffe nicht auf das Indigotin allein, sondern auch auf die es in mehr oder minder grossen Mengen im käuflichen Indigo begleitenden grünen und braunen Verunreinigungen. Wird daher die Analyse nur durch eine einfache Oxydation ausgeführt, so erhält man zu hohe Zahlen und der Fehler wird um so grosser, je geringwerthiger der Indigo ist,

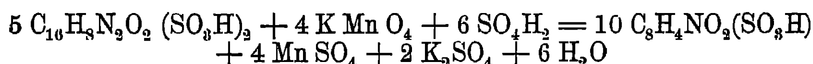
d. h. je mehr nicht färbende (oxydable) Stoffe er enthält Die Oxydationsmethoden sind daher dementsprechend zu gestalten. Von allen Oxydationsmethoden ist die Bestimmung durch Permanganat die beste, ausserdem wird noch vielfach die Rawson'sche Hydrosulfit-Kalk-Methode als gut empfohlen, und zur Bestimmung des auf der Faser befindlichen Indigos die Eisessigmethode. Wir werden uns daher auf die Anführung dieser drei Methoden beschränken und mussen wegen der verschiedenen anderen Methoden auf die oben angeführte Literatur verweisen.

2. Bestimmung des Indigotins durch Kaliumpermanganat.

Damit bei der Permanganat-Methode die Endreaction nicht durch die dunkle Färbung der Flüssigkeit verdeckt werde, ist unbedingt (ebenso wie bei den ubrigen Methoden) in sehr verdünnten Flüssigkeiten zu arbeiten. Es ist dies häufig unberücksichtigt geblieben und diese Unterlassung ist die Ursache, dass die Permanganat-, sowie die anderen Oxydationsverfahren nicht mehr Vertrauen geniessen. Man verfährt auf folgende Weise.

25 oder 50 ccm der oben beschriebenen gefilterten Losung werden in eine Porzellanschale gemessen, mit 250 ccm destillirtem Wasser versetzt und aus einer Bürette mit einer funfzigstelnormalen Losung von Kaliumpermanganat (0,632 g $KMnO_4$ p. l.) titrirt, bis die Farb-Flüssigkeit, welche zuerst grünlich wird, in helles Gelb übergeht. Mit reinem Indigotin und den besseren Indigosorten ist die Endreaction merkwurdig klar und scharf und selbst mit geringeren „Kurpahs“, welche viel Fremdstoffe enthalten, sind leicht bei einiger Uebung sehr genau stimmende Zahlen zu erhalten.

Nach der Gleichung:



$$5\, C_{16}H_8N_2O_2\, (SO_3H)_2 + 4\, KMnO_4 + 6\, SO_4H_2 = 10\, C_8H_4NO_2(SO_3H) + 4\, MnSO_4 + 2\, K_2SO_4 + 6\, H_2O$$

werden von 4 Mol. Permanganat 5 Mol. Indigotindisulfosäure oxydirt und folglich entsprechen 316 Th. Kaliumpermanganat 655 Th. Indigotin. Durch starke Lösungen von Indigotinsulfosäure wird auch die theoretische Menge Permanganat entfärbt, bei verdunnten Losungen wird das Ende der Titrirung aber früher erreicht, als obiger Gleichung entspricht. Da nun zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse in verdünnten Lösungen zu arbeiten ist, so ist es nothwendig, die Wirkung der Permanganatlösung durch Auflosen von 0,5 g reinem Indigotin in Schwefelsäure und Titriren mit Permanganat in gleicher Verdünnung wie beschrieben, zu bestimmen, bei der obigen Verdünnung entspricht jeder ccm $^n/_{50}$ Permanganat 0,0015 g Indigotin. Die so erhaltenen Zahlen sind etwas zu hoch, geben aber ein ziemlich annäherndes Bild des Stärkeverhältnisses verschiedener Muster.

Auf die Beschreibung der Bestimmung von Indigoroth, Indigobraun und Indigoleim verzichte ich aus den oben angeführten Gründen und bringe, um den Fehler, welcher durch die oxydirende Wirkung des Permanganat auf diese Stoffe entsteht, zu vermeiden, Knecht-Rawson's

Verbesserte Permanganatmethode.

Man fällt den Farbstoff durch Kochsalz aus seiner Losung und entfernt die Fremdstoffe durch Filtriren. Auch durch Klären mit Chlorbarium werden gute Ergebnisse erzielt (s. o.). Wird der Indigo vor dem Auflösen in Schwefelsäure mit starker Salzsäure ausgezogen, so ist die Fällung des Farbstoffs mit Kochsalz unnöthig. 50 ccm der oben beschriebenen, filtrirten Indigolösung werden zunächst in einem kleinen Kolben mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz gemischt. Die Flüssigkeit, welche hiedurch beinahe vollständig mit Salz gesättigt wird, bleibt eine Stunde stehen und wird dann filtrirt. Der Niederschlag von indigotindisulfosaurem Natron wird mit Kochsalzlösung von 1,2 sp. Gew. gewaschen, in heissem Wasser gelost, gekühlt, mit Wasser auf 300 ccm verdünnt, mit 1 ccm Schwefelsäure versetzt und wie vorher beschrieben mit Kaliumpermanganat titrirt. Da eine kleine Menge indigotindisulfosaures Natron in gesättigter Salzlösung löslich ist, so ist eine Correctur nothig, welche für die angegebenen Mengen 0,001 g beträgt.

3. Bestimmung des Indigotins durch Reduction mittelst Natriumhydrosulfit und Kalk.

Folgendes von C. Rawson ausgearbeitetes Verfahren gibt genaue Zahlen und der Gehalt an Indigotin und Indigoroth wird gesondert gefunden. 1 g fein gepulverter Indigo wird mit Wasser zu einem dünnen Teig angerührt in einen Kolben von $2\frac{1}{2}$ Liter Inhalt gebracht, in welchen auch 500—600 ccm Kalkwasser gefüllt werden. Der Kolben trägt einen Gummistopfen mit drei Durchbohrungen; durch die eine geht ein Heber mit einem Quetschhahn; in der zweiten sitzt ein Tropftrichter und in der dritten ein umgebogenes kurzes Glasrohr zum Einleiten von Wasserstoff oder Leuchtgas. Der Kolben wird mit dem Glasbehälter verbunden und der Inhalt auf 80° erhitzt. 200—250 ccm Hydrosulfitlösung (welche etwa viermal so stark, als die untenstehend beschriebene Lösung sein soll) werden durch den Trichter zugegeben und die Mischung, welche sich in wenigen Minuten gelb färbt, wird $\frac{1}{2}$ Stunde bis beinahe zum Kochen erhitzt. Nachdem die unlöslichen Stoffe zu Boden gefallen sind, werden 500 ccm abgehebert und die übrige Flüssigkeit wird genau gemessen. Die 500 ccm werden in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mittelst eines Aspirators wird etwa 20 Minuten lang Luft durch die Flüssigkeit gezogen, wodurch das Indigoweiss zu Indigotin und das überschüssige Hydrosulfit zu Sulfit oxydirt wird. Um etwa entstandenen kohlensauren Kalk zu lösen, wird Salzsäure zugesetzt, der sich bildende Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Dieser Niederschlag besteht aus dem in dem Muster enthaltenen Indigotin und Indirubin. Um beide getrennt zu bestimmen, wird das Filter mit Inhalt in einen Extractionsapparat gebracht und das Indigroth mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung lässt man erkalten, damit gelöstes Indigotin sich ausscheide, filtrirt dann und dampft auf dem Wasserbad ein; der Rückstand wird bei 105° getrocknet und gewogen. Das Gewicht ergibt das Indirubin, der Unterschied der ersten und dieser Wägung entspricht dem Indigotin.

Obschon bei richtiger Sorgfalt das Indigotin und Indigoroth frei von Verunreinigungen erhalten werden, so können sie bei manchen geringwerthigen Indigosorten doch etwas braune Stoffe enthalten; werden Indigotin und Indirubin getrennt bestimmt, so entfällt der Fehler auf letzteres Der Irrthum lässt sich vermeiden durch Auflösen des trockenen alkoholischen Auszuges in conc. Schwefelsäure, Verdunnen mit Wasser und vorsichtiges und sehr langsames Titriren mit $^n/_{50}$ Permanganat; oder ein beliebiger Theil des ganzen Niederschlags wird in Schwefelsäure gelöst, zu einem bestimmten Maass verdünnt und ein Theil desselben mit Permanganat titrirt. Im letzteren Falle wird natürlich die Menge des Indigotin und Indirubin zusammen gefunden.

Bereitung des Natriumhydrosulfits.

Ein Kolben von 100 ccm Inhalt wird lose mit zusammengebogenen Stücken Zinkblech gefüllt und dieses mit einer Losung von Natriumbisulfit 1,30 spec. Gew. ubergossen, der Kolben wird dann verkorkt, eine Stunde stehen gelassen, worauf der Inhalt den Geruch nach Schwefeldioxyd verloren haben wird; die Flüssigkeit wird nun abgegossen und in einer grossen Flasche mit 5 l Wasser, welche 50 g frisch gelöschten Kalk enthalten, gut gemischt; die Flasche wird, um die Luft fern zu halten, geschlossen und wenn die unloslichen Stoffe sich abgesetzt haben, wird die klare Flüssigkeit in eine andere passende Flasche abgehebert und zum Schutz gegen die oxydirende Luft mit 100 ccm Petroleum überschichtet. Diese Aufbewahrungsflasche ist mittelst eines Stopfens geschlossen, durch welchen 2 Glasröhren gehen; die eine in Form eines Hebers dient zur Füllung einer Bürette; die andere, welche unmittelbar unter dem Stopfen endigt, ist mit einem Leuchtgas- oder Wasserstoffbehälter verbunden. Zum weiteren Schutze der Hydrosulfitlosung ist die Flasche mit schwarzem Papier umgeben.

4. Bestimmung des auf dem Gewebe befindlichen Indigos.

Häufig tritt an den Coloristen die Frage heran, den Consum irgend einer Waarenqualität an Indigo zu bestimmen; am besten geschieht dies durch Ausziehen der gefärbten Waare mit Eisessig.[1] Dieses Verfahren wurde zuerst von W Lenz 1887, Ztschr. f. anal. Chemie 26, 535 vorgeschlagen, dann von Scheurer und Brylinski, Bull. de Mulh. 1898, SS. 33, 192, 287 und Binz und Rung, Ztschr. f. angew. Chemie 1898, Heft 39, weiter ausgearbeitet. Bei Wolle ist das Verfahren sehr einfach, da diese von Eisessig äusserst wenig angegriffen wird, schwieriger dagegen gestaltet sich das Verfahren, wenn vegetabilische Fasern in Frage kommen. Von diesen zieht Eisessig stets ab, bei gebleichter Waare weniger, bei ungebleichter mehr, in jedem Falle aber soviel, dass man diesem Verhalten alle Aufmerksamkeit zuwenden muss, wenn man nicht viel zu hohe Zahlen erhalten will.

Der eisessigsaure Extract von ungefärbter gebleichter Waare lässt beim Verdünnen einen flockigen Niederschlag ausfallen (wohl Acetyl-

[1] Indigo rein B. A. S. F. herausgegeben von der Bad. Anilin- und Sodafabrik

Cellulose), der sich fast immer in Aether, zuweilen aber nur in verdünnter, heisser Salzsäure löst. Man muss also zu aller Vorsicht den abfiltrirten Indigo nacheinander mit beiden Losungsmitteln waschen. Eine gute Vorschrift ist die folgende:

Etwa 10 g gefärbter Stoff werden im Soxhlet'schen Apparate mit 150 ccm Eisessig extrahirt, bis alle Farbe abgezogen ist. Nach Beendigung giesst man in 300 ccm Wasser ein, fügt dazu 150—200 ccm Aether und schüttelt in einem Scheidetrichter mehrere Male gut durch. Der Indigo befindet sich in der ätherischen Schicht, die wässerige Essigsäure ist klar, so dass man sie meistens direct ablaufen lassen kann. Nach dem Filtriren durch ein gewogenes Filter wird zuerst mit Alkohol und Aether (wenig Alkohol, weil er Indigo auflösen kann!) und dann mit heisser verdunnter Salzsäure gewaschen, hierauf ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Liegen Färbungen auf ungebleichter Waare vor, so ist es nöthig, zunächst eine Probe der fraglichen Rohwaare auf ihr Verhalten zu prufen. Je nach der Beschaffenheit der noch auf der Faser sitzenden Verunreinigungen zieht der Eisessig geringere oder grössere Mengen derselben ab, die beim Verdunnen flockig ausfallen und sich gegen Losungsmittel verschieden verhalten können. Hiebei ist zu berücksichtigen, dass ungebleichte Waare schon durch den Färbeprocess, also durch die Wirkung des Alkali und der Säure, einen Theil der anhaftenden Körper verliert, dass man also zur moglichst genauen Bestimmung des durch die Extraction mit Eisessig bedingten Verlustfaktors die ungefärbte Faser zuerst auf einer blinden Küpe dieselben Färbeoperationen durchmachen lassen muss, welche die gefärbte überstanden hat. Dann erst kann man mit Eisessig darangehen und durch directe Wägung feststellen, wieviel von dem nicht gefärbten Färbegute abgelöst wird. Die Unterschiede sind häufig beträchtlich:

Ungebleichtes, ungefärbtes Garn verlor bei der directen Behandlung mit Eisessig .	1,2 %
nach der Behandlung in einer blinden Vitriolküpe und Säuern nur noch . .	0,3 %

Beides durch directe Wägung bestimmt; die Differenz ist auf den Verlust in der Küpe zurückzuführen. Der Faktor 0,3 % wurde bei der Bestimmung des Indigos auf der Faser als von dieser herruhrend angesehen und in Abzug gebracht.

Wenn die von der Faser abgezogene Menge des Indigo's ausreicht (mindestens 0,1 g), ist es unter allen Umständen angezeigt, den Gehalt desselben titrimetrisch nach der Hydrosulfit-Methode (s. o.) zu bestimmen. Der Verlustfaktor fällt dann weg und der Indigo wird mit dem ermittelten Gehalte berechnet.

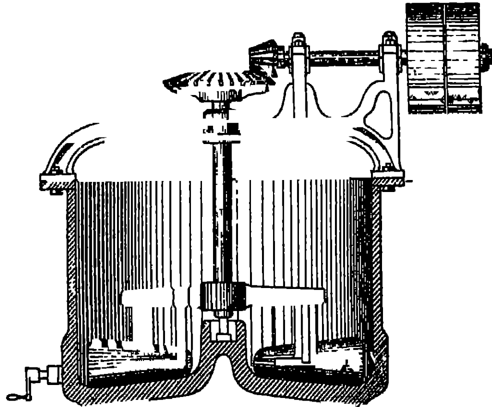
Im Stücke gefärbte Baumwollstoffe enthalten bis zu 2,5 %, baumwollene Garne bis 4,5 % Indigo

Indigofärberei.

Die Anwendung des Indigo in der Baumwollfarberei beschränkt sich auf das Farben in kaltgefuhrten Kupen und zwar sind es die

Eisenvitriol-Kupe,
Zinkstaub-Küpe und
Hydrosulfit-Kupe

Bevor der Natur-Indigo [1]) für die Küpe überhaupt verwendet werden kann, muss derselbe aufs feinste gemahlen werden. Gewohnlich geschieht dies unter Zusatz von Wasser (dem öfter auch etwas Natronlauge zugesetzt wird) in einem solchen Verhältnisse, dass der Farbstoff einen bestimmten Theil des Ganzen, z. B. $^1/_4$—$^1/_3$ ausmacht. Die Operation wird in eisernen Trommeln vorgenommen, welche eiserne oder Bronce-kugeln enthalten; es existiren verschiedene Systeme solcher Indigo-Reibmuhlen, von denen eines in nachstehender Figur vorgefuhrt wird:



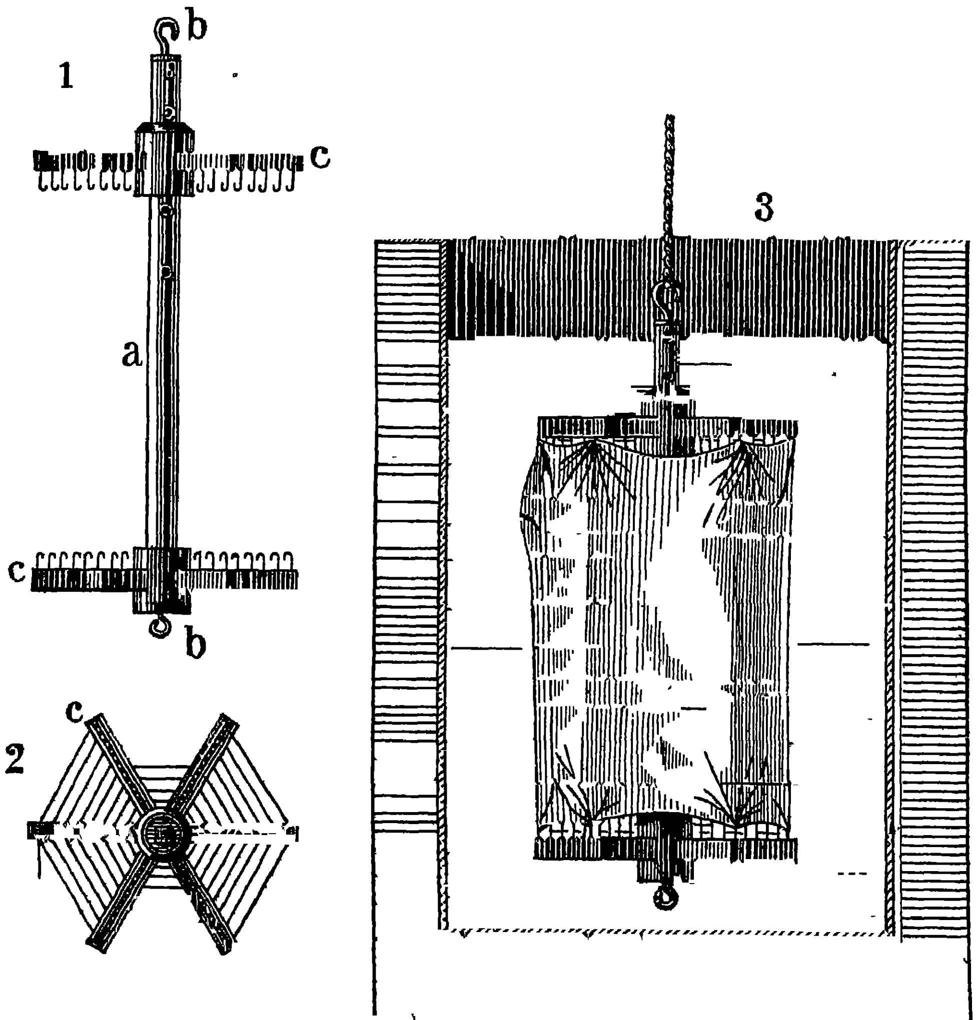
Es ist eine gebräuchliche Form mit rollenden Kegeln.

Das Mahlen geschieht wie folgt: Man übergiesst die zum Mahlen bestimmte Menge Indigo, welche je nach der Grosse der Trommeln eine verschiedene sein kann, z. B. 25 kg mit 50 l kochendem Wasser, dem man unter Umständen auch Natronlauge zufugt und lässt gut bedeckt circa 12 Stunden stehen, bringt das Ganze in die Muhle, fügt noch soviel kaltes Wasser zu, dass das Gesammtgewicht von 100 kg erreicht wird und lässt die Mühle an. Nachdem der Farbstoff einen Feinheitsgrad angenommen hat, dass er sich nur äusserst schwierig aus dem Wasser wieder absetzt und auf's Filter gebracht durch dieses theilweise hindurchgeht, erfolgt die Beschickung der Küpen.

Für Stuckwaare wird entweder die Tauchküpe oder Sternreifen-, auch Sternrahmenküpe angewendet, in welche die Stücke auf Rahmen oder Sternreifen gespannt, eingetaucht werden, oder man bedient sich der unter dem Namen Continue- oder Rouletteküpe bekannten Küpe, in welcher vermittelst Rollenfuhrung die Waare durch die Küpenflüssigkeit durchgezogen wird. Die Tauch- oder Sternkupe, welche langsamer

[1]) Storck und Bennade, Karmarsch-Heeren, Zeugdruck etc. S. 246

arbeitet, dient hauptsächlich für schwere Stoffe, welche längere Zeit in der Flotte verweilen müssen, ganz besonders aber für den sog. Reservage- oder Pappartikel, bei welchem der aufgedruckte Schutzpapp durch das Gleiten über die Rollen abgerieben werden würde. Die Construction dieser Küpe ist aus untenstehenden Figuren ersichtlich:



Sie besteht aus einer senkrechten Latte a, welche oben und unten einen starken Hacken b trägt. Auf derselben ist oben und unten ein sternformig angeordnetes System von Latten cc angebracht. Das untere steht fest, während das obere sich beliebig auf und nieder ziehen lässt; auf diese Weise bleibt der Stoff immer gespannt, und berührt sich nicht in seinen Windungen.

Beim Aufspannen muss man sehr vorsichtig sein: Die Farben sind stark hygrometrisch und wenn sie feucht werden, geht ihre Eigenschaft zu reserviren, zum Theil verloren.

Die heut zu Tage verwendeten Sternküpen bestehen meistens aus gemauerten, im Boden zu $^3/_4$ eingegrabenen Cementkufen und die Rahmen sind ganz aus Eisen gefertigt Die Roulette- oder Continueküpen sind besonders für Kattune, Cretonnes, Satins, Flanelle u. a. geeignet; sie sind viel leistungsfähiger, der Betrieb bedeutend bequemer zu übersehen, als der der Tauchküpen und fast in allen Kattunfabriken im Gebrauch. Die Grosse einer zweitheilig gebauten Rouletteküpe schwankt von 3—8 cbm, geht aber zuweilen bis 13 cbm. Diese Küpen werden fortlaufend mit Indigo gespeist und längere Zeit (je nach der Zusammensetzung oft sechs und mehr Monate lang) geführt. Die Vergrünungsbahn des Stoffes liegt der Raumersparniss wegen über der Küpe, kann aber auch hinter dieser angeordnet werden. Zweckmässig sind sie mit Antrieb für veränderliche Geschwindigkeiten ausgerüstet. Es existiren vielerlei Systeme von Roulette- oder Continuekupen; manche derselben sind aus cementirtem Mauerwerk ausgeführt; will man jedoch mit der Natronküpe arbeiten, so ist es vortheilhafter, einen eisernen Apparat zu verwenden, der in seinem unteren Theile mit Rührwerk versehen ist, um den sich absetzenden Zinkstaub und oxydirten Indigo gut mischen zu können.

Eine der gebräuchlichsten Rouletteküpen ist die auf nächster Seite gezeichnete von Emil Welter in Mülhausen i. E.; dieselbe besteht aus einer Kufe aus Eisenblech mit zwei eisernen, herausnehmbaren Rahmen, in welcher kupferne Leitrollen ohne Naht lagern. Sie ist mit zwei mechanischen Rührern und Ablassventil am Boden versehen. In der Mitte und am Ausgang der Kufe befindet sich je eine Quetschvorrichtung mit Hebelpression. Sie hat ferner am Eingang verstellbare Spannvorrichtung mit conischem Ausbreiter; ein solcher befindet sich auch vor jedem Quetschwalzenpaar. Die kupfernen Leitrollen lagern in an der Decke befestigten Supports und am Ausgang befindet sich ein mechanischer Faltenleger.

Noch bringen wir SS. 171 und 172 Zeichnungen zweier Rouletteküpen von C. G. Haubold jr. in Chemnitz, deren Einrichtung ohne weiteres verständlich ist. Bei der einen befinden sich am Boden zwei mechanische Rührwerke, um den Küpeninhalt durchrühren zu können.

Eines der ältesten Verfahren, um auf indigblauem Grunde bunte Muster hervorzubringen, ist wohl, abgesehen vom Plombat-Grün, Tête de nègre, Lapis u. a. der

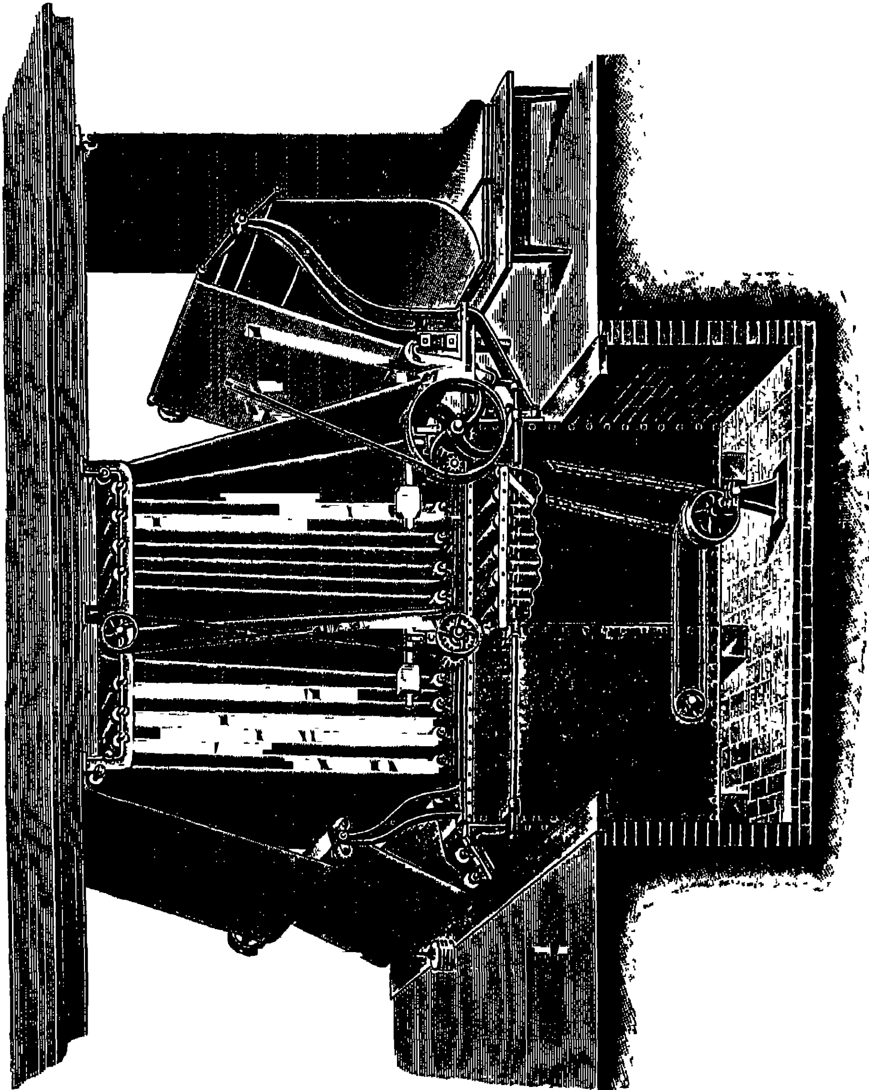
Reserve- oder Papp-Artikel.

Um den Pappartikel herzustellen, ist es nicht nothwendig, der Waare eine Ganzbleiche zu geben, sondern es genügt vollständig das Auskochen mit Soda und falls auch Weiss neben den bunten Farben sein soll, so nimmt man ein leichtes Chloren zu Hülfe.

Stücke, welche für Perrotinen- und Handdruck bestimmt sind, werden mit einer Abkochung von

375 bis 500 g Weizenstärke in
50 l Wasser vorgestärkt und gut cylindrirt.

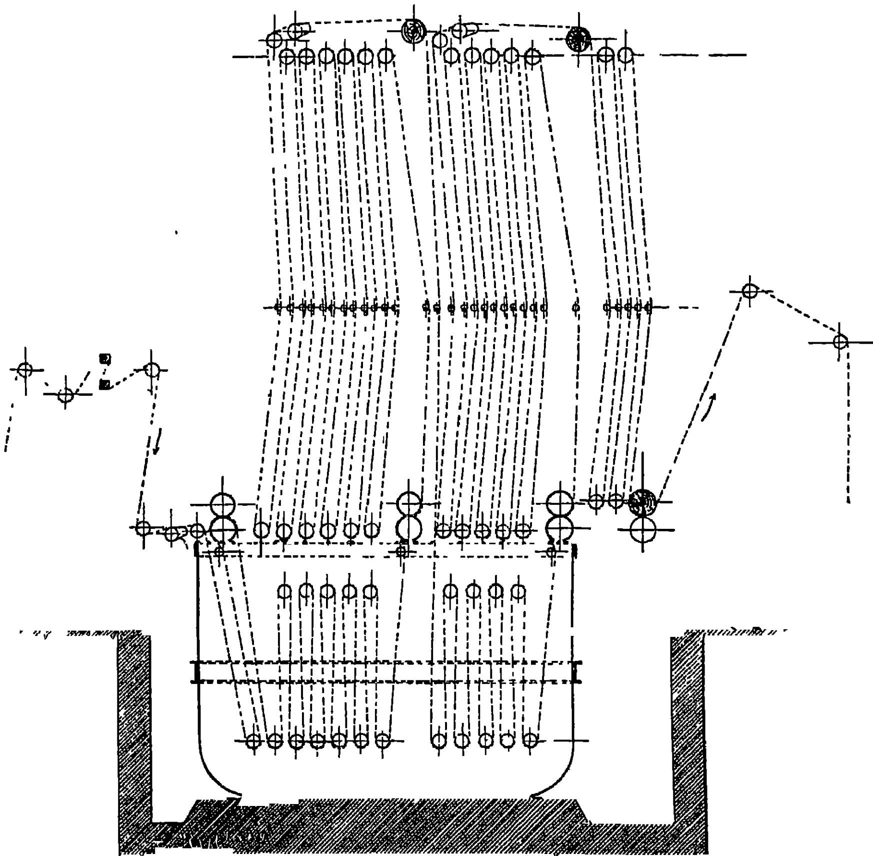
Das *Färben* auf der Sternküpe geschieht auf folgende Weise: Die mit Soda ausgekochte eventl. gechlorte manchmal auch, wie wir unten sehen werden, vorgeklotzte Waare wird in der beschriebenen Weise auf



Welter's Continue-Küpe.

den Sternrahmen aufgespannt und in die Küpe eingetaucht, worin sie je nach deren Concentration der beabsichtigten Nüance und der Anzahl von Zügen, welche zu machen sind, längere oder kürzere Zeit verweilt. Es zeigt sich nämlich, dass das Färben baumwollener Stoffe nicht als ein blosses Netzen dieser Zeuge durch die Indigweisslosung mit, nach-

folgendem Oxydiren aufzufassen ist, es deutet vielmehr der Umstand, dass die Stucke um so dunkler gefärbt werden, je länger sie in der Küpe verweilen, darauf hin, dass eine gewisse Anziehungskraft der Faser zu diesem Farbstoffe mit im Spiele ist. Sollen daher eine gewisse Anzahl Stücke in ein und derselben Kufe auf eine bestimmte Nüance gebracht werden, so muss man den nachfolgenden entweder mehr Zuge geben als den vorausgegangenen oder man muss die Zeitdauer derselben

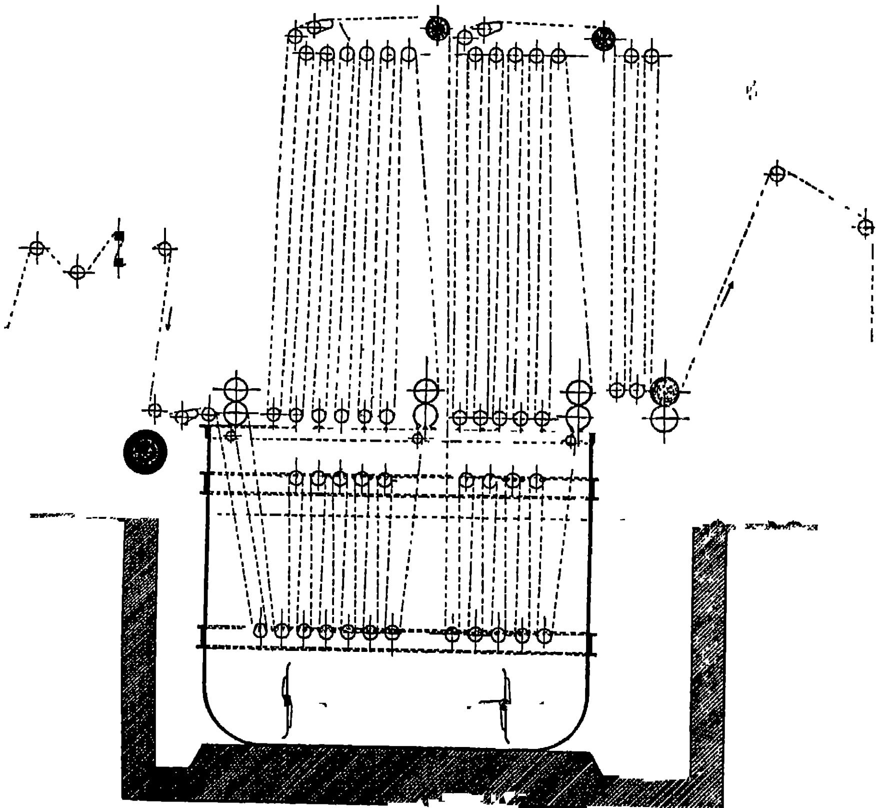


Haubold's Continue-Küpe.

verlängern. So variirt diese zwischen 1—20, während für das Vergrunen etwa 5 Minuten genügen.

Sobald aber die Arbeit zu Ende, muss der der Küpe entzogene Indigo wieder ersetzt werden. Dies wird dadurch bewerkstelligt, dass man in der Färbekufe selbst einen Küpenansatz macht, der aus dem erfahrungsgemäss bekannten Quantum verbrauchten Indigos nebst der erforderlichen Menge der verwendeten Reductions- und Lösungsmittel neben Wasser besteht. Diesem Weg ist zu folgen, wenn in klarer Küpe

gefärbt, d. h. wenn der Stoff in die klare über dem Rückstande stehende Indigweisslösung getaucht werden soll. In diesem Fall pflegt auch die Küpe mit einer Dampfleitung versehen zu sein, durch welche sich ihr Inhalt bis zu dem Grade erwärmen lässt, dass die Reduction leicht von Statten geht. Die Arbeitseintheilung bringt es gewöhnlich mit sich, dass das Heizen und Nachbessern der Kufe am Abend vorgenommen wird, um dieselbe am andern Morgen wieder in arbeitstauglichem Zustande zu finden.



Haubold's Continue-Küpe mit Rührvorrichtung.

Bevor aber die Arbeit beginnt, wird der über Nacht gebildete Schaum sorgfältig von der Oberfläche entfernt; die Zink-Kalkküpe macht in dieser Beziehung das Färben etwas schwieriger, da der continuirlich sich entwickelnde Wasserstoff Schäumen hervorruft. Die Oberfläche der Eisenvitriolküpe ist nur mit einem dünnen Häutchen Calciumcarbonat bedeckt, das sich leichter beseitigen lässt. Die zweite Methode der Herstellung der Küpenconcentration nach dem Färben besteht darin, dass man kleinere Bottiche mit der erforderlichen Menge Indigo als Küpe ansetzt, diese nach der Reduction in die Färbekufe entleert, gut durch-

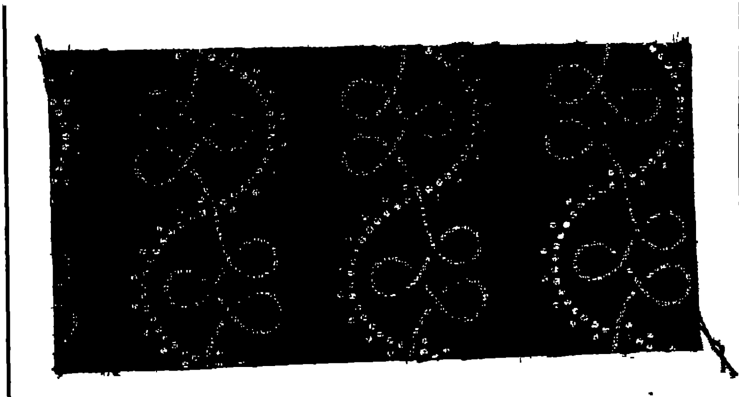
rührt, wobei man Acht haben muss, möglichst wenig Luft mit hineinzubringen und einige Zeit absetzen lässt.

Da bei einem derartigen Vorgehen früher oder später der Fall eintritt, wegen allzu grossen Rückstandes das Arbeiten einstellen zu müssen, so wartet man diesen Zeitpunkt nicht ab, sondern hört mit dem Alimentiren auf, gibt nur noch Reductions- und Lösungsmittel hinzu und fertigt die auf den dunkleren Küpen vorgefärbten Stücke auf diesen aus. Die Zink-Kalkküpe lässt sich auf diese Weise völlig erschöpfen, während die mit Eisenvitriol und Kalk hergestellte noch Antheile des Farbstoffes als unlösliche Eisenverbindung hartnäckig zurückhält.

Die gesammelten Rückstände werden mit starker Salzsäure behandelt, welche das Indigblau daraus abscheidet, das nach dem Waschen wiederum verwendet werden kann.

Ein Uebelstand, mit dem die Indigofärberei zu kämpfen hat, ist das Vorkommen todter, d. i. nicht ausgereifter Baumwolle. Dieselbe färbt nicht an, ein Umstand, welcher dem Mangel eines die Faser durchziehenden Canals zuzuschreiben ist; es erscheinen die aus solchem Materiale hergestellten Stücke nach dem Färben mehr oder weniger von weissen Punkten bedeckt.

Nicht nur, dass der Fond des Blaus sehr hässlich aussieht, kommen auch die Aetzfarben nicht zur Geltung. Es ist dies aus dem nachstehenden Muster ersichtlich, welches mit Naturindigo auf schlechte Baumwolle gefärbt und gedruckt wurde.



Auch die nachstehend von anderer Seite vorgeschlagene Behandlung der Stucke mit Kupfervitriol scheint mir nur ein schwacher Behelf.

Zur Bekämpfung dieser Erscheinung werden die Stücke in einer Kupfervitriollosung geklotzt. Die Stärke derselben pflegt für lichtere 5 g, für dunklere 10 g p. l zu sein. Die Färbung aber zieht bei Anwendung dieses Mittels merklich in's Grüne.

Für den Reserve- oder Papp-Artikel bedient man sich nur der Vitriolküpe und der Zinkstaub-Kalkküpe; man bereitet sich zur

Vitriol-Küpe:

Indigo-Lösung (altes Verfahren).

100 kg Kalk
85 kg Eisenvitriol und
35 kg Indigo fein gemahlen werden mit
— l Wasser angesetzt und auf
1000 l gestellt

Für eine Kufe von 1,7 m Durchmesser und 1,7 m Höhe, welche nahezu 4000 l Flüssigkeit enthalten soll, nimmt man die entsprechende Menge lauwarmes Wasser und setzt, wenn Hellblau zu färben ist, 300 l obiger Lösung, für Dunkelblau 500 l zu

Sobald die Küpe nicht mehr genugend färbt, wird nachgebessert, indem man 5 kg Eisenvitriol und 6 kg Kalk zusetzt. Man lässt dann 24 Stunden stehen, während welcher einige Male gründlich durchgerührt wird. Später wird noch Indigolösung zugegeben, um den abgehenden Indigo zu ersetzen.

Der Chemismus des Uebergangs von Indigblau in Indigweiss ist folgender: $FeSO_4 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2 + CaSO_4$.

Der reducirende Körper ist hiebei das sich bildende Eisenoxydulhydrat, welches Indigo reducirt, in dem es sich selbst zu Eisenoxydhydrat umsetzt.



$$2\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2 = Fe_2(OH)_6 + C_{16}H_{12}N_2O_2.$$

Das auf diese Art gebildete Indigoweiss wird durch den überschüssigen Kalk der Küpe als Calcium-Verbindung in Lösung gehalten.

Der zu verwendende Eisenvitriol soll frei von Kupfervitriol, schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurer Thonerde sein. Kupfersulfat erkennt man an dem Kupferbeschlag, der sich auf einer in die Vitriollösung gestellten blanken Stahlklinge abscheidet, schwefelsaures Eisenoxyd an dem rostigen Aussehen der Waare.

Die Reihenfolge, in welcher die Bestandtheile der Küpe zusammengesetzt werden, ist nicht von Bedeutung. Zunächst wird die Küpe mit Wasser halb gefüllt, dann fugt man den Indigo in kleinen Antheilen zu, hierauf den kurz vorher frisch geloschten Kalk und nach wiederholtem kräftigem Umrühren dann das vorher kochend gelöste schwefelsaure Eisenoxydul. Nach 2—3 Stunden ist die Reduction des Indigo erfolgt. Man setzt dann die zweite Hälfte des Wassers zu. Nach weiteren 5 bis 6 Stunden ist die Küpe fertig. Die Küpenflüssigkeit hat beim richtigen Stande der Küpe eine weingelbe Farbe. An der Oberfläche vergrunt die Flüssigkeit. Beim Aufrühren bilden sich dunkelblaue Adern, kupferige Flecke und ein schöner blauer Schaum „Blume" genannt, bedeckt die Oberfläche. Vor Beginn des Färbens wird die Blume abgeschöpft, die bei Beendigung wieder zugefügt werden kann.

Ist die Küpenflüssigkeit nach Zusatz der erwähnten Substanzen grünlich, so ist noch unveränderter Indigo vorhanden. Es muss alsdann schwefelsaures Eisenoxydul zugesetzt werden. Bei einer sehr dunkel gefärbten Flussigkeit ist Kalkmangel vorhanden. Anderseits darf auch kein Ueberschuss an Kalk beigefügt werden. In diesem Falle wird zu wenig Farbe von der Faser aufgenommen; man sagt dann, die Küpe ist

„scharf“ oder „setzt schlecht auf“. Ein Ueberschuss an Eisenvitriol erzeugt eine „leise“ Kupe; die erzielte Farbe ist wenig echt.

Die Vitriolküpe ist wohlfeil und liefert gute Farben, nur leidet sie an dem Nachtheil, dass sie einen starken Bodensatz bildet und daher bald zu „dick“ wird, um noch verwendbar zu sein. Der Bodensatz besteht hauptsächlich aus Gyps, Eisenoxyd und überschüssigem Kalk, kann aber auch bedeutende Mengen Indigo in Gestalt eines flockig grünen Niederschlags (nach Grace Calvert eine Verbindung von Indigotin mit Eisenoxydul, vielleicht auch von Indigweiss mit Kalk) enthalten. Um diesen Indigo zu gewinnen, fängt man beim Ablassen einer nicht mehr brauchbaren Küpe den Bodensatz auf und zieht ihn mit verdunnter Salzsäure aus. Zur Herstellung der

Zinkstaub-Kalkküpe

bereitet man die folgende

Indigo-Lösung (neues Verfahren).

15 kg Indigo fein gemahlen
60 kg Kalk und
8 kg Zinkstaub werden mit
— l Wasser angeruhrt und auf
700 l gestellt

Je nach der Intensität des zu erzielenden Blau wird die Küpe mit 500 bis 600 l dieser Lösung bestellt. Da genugend Kalk vorhanden ist, wird nur durch Zusatz von 1 bis 2 kg Zinkstaub nachgebessert. Selbstverständlich muss die Kraft der Küpe stets durch passende Zusätze von Indigolösung erhalten werden. Man färbt mit 8, 10, 12 Zügen, sogar noch mehr, bis man die gewünschte Nüance erhalten hat. Jeder Zug dauert 5 Minuten, das Vergrünen ebenfalls 5 Minuten. Bei jedem Zug muss der Sternrahmen gestürzt werden, so dass der Theil, welcher oben war, in der folgenden Operation gegen den Boden der Kupe gerichtet ist.

Die mit Pappfarben bedruckten Stucke dürfen nicht in feuchten Räumen aufbewahrt werden, sondern man gibt sie am Besten in eine auf 20—25° erwärmte Hänge, legt sie nach 24 Stunden in Falten und lässt sie nun in demselben Locale liegen, bis sie zum Färben genommen werden. Auf der Eigenschaft des Zinkstaubes, sich mit geloschtem Kalk unter Bildung von Zinkoxydcalcium und Wasserstoff umzusetzen, beruht die Wirkung der Zinkstaubküpe:



$$Zn + Ca(OH)_2 = ZnO_2Ca + H_2.$$

Der dabei freiwerdende Wasserstoff reducirt Indigo zu Indigoweiss, das sich im Ueberschuss des Kalkes auflost. Vor der Eisenvitriolküpe hat sie den Vorzug, eine wesentlich geringere Menge von Bodensatz zu bilden; sie birgt deshalb nicht wie jene die Gefahr in sich, dass beim Färben in theilweise trüber Küpe die Nüance der Färbung so ungünstig beeinflusst wird, wie es durch das bei der Vitriolküpe vorhandene Eisenoxydulhydrat bezw. Eisenoxydhydrat der Fall ist. Die Zinkkupe ist vornehmlich im Roulettekupenbetrieb und fur den Reservagedruck in Verwendung. — Ein weiterer Vortheil der Zinkstaubküpe ist deren längere Haltbarkeit.. Sie wird erst in 6—8 Monaten schlammig, die Vitriolküpe

schon in drei Monaten. Zinkstaubküpen färben viel kräftiger. Der Verlust an Indigo ist sehr gering. Das Ansetzen und Führen der Küpe ist höchst einfach und billig.

Wir kommen nun zu den Druckvorschriften der verschiedenen Papp-artikel:

R Papp für Walzendruck.

48 l Wasser
1600 g Weinsäure
30 kg Kupfervitriol
64 kg Chinaclay
20 kg Grünspahnteig 1:1
60 l Gummiwasser á 1 kg
16 kg salpetersaures Kupfer kryst.

Vor dem Gebrauch zusetzen 5 g doppeltchromsaures Kali pro l Druckfarbe.

Grünspahnteig 1:1.

10 kg Grünspahn werden mit
10 l Wasser angerührt.

Weiss-Papp für Walzendruck.

34 l Wasser
60 kg Kupfervitriol
40 kg salpetersaures Blei
32 kg holzessigsaures Blei
96 kg schwefelsaures Blei (trocken)
80 l Gummiwasser à 1 kg
10 kg Zinkvitriol (schwefelsaures Zink).

Orange-Papp für Walzendruck.

40 l Wasser
54 kg Bleizucker
24 kg Goldglätte[1] werden gekocht und zugesetzt
30 kg salpetersaures Blei
30 kg Kupfervitriol
100 kg schwefelsaures Blei (trocken)
50 l Gummiwasser à 1 kg.

Weiss-Papp zum Gebrauch.

60 l Weiss-Papp für Walzendruck
30 l Orange-Papp
1 l Collodium duplex[2] werden gut zusammen gerührt und passirt.

Dieser Papp, welcher mit Stahlrackel gedruckt werden kann, gibt vorzügliche Resultate.

[1] Goldglätte nennt man eine feinere Sorte von Bleiglätte, welche aus reinem Blei dargestellt wird, indem man dieses bei starkem Luftzutritt längere Zeit bis zum schwachen Glühen erhitzt. Man nennt sie auch Massicot oder englische Glätte.

[2] Collodium duplex findet sich im Preiscourant chemischer Fabriken (z. B. Theodor Schuchardt in Görlitz). Es enthält 4 % Collodiumwolle, Collodium triplex 6 %.

Chlorat-Papp.

2500 g Chinaclay
1500 g dunkelgebrannte Stärke
5000 g salpetersaures Kupfer 54° Bé
2000 g Chromzink 52° Bé
750 g chlorsaures Natron.

Diese Farbe ist nur in frischem Zustande zu gebrauchen.

Chromzink 52° Bé.

4760 g kryst. Chromsäure wird in
6760 ccm kaltes Wasser gegeben und
1025 g Zinkstaub langsam eingerührt.

Man lässt absetzen und verwendet das Klare.

R Papp für Hand- und Perrotinendruck.

48 l Wasser
400 g Weinsäure
2500 g Kleesalz[1]
25 kg Kupfervitriol
60 kg Papperde (Pfeifenthon)
{ 12 l Grünspahn
{ 16 l Wasser
32 l Gummiwasser à 1 kg
1 l Olivenöl.

Dieser Papp wird neben Orange als Weiss gedruckt.

Gelb-Aetz-Papp fur Perrotine.

Zu 2 l Orange-Papp für Walzendruck setzt man vor dem Gebrauch
750 g doppeltchromsaures Kali und
1100 ccm Salzsäure 16° Bé.

Dieser Papp wird auf Hellblau gedruckt; er zerstört dieses, wo er hinfallt und reservirt gleichzeitig das nachgeküpte Blau.

Orange-Papp für Hand- und Perrotinendruck.

{ 60 l Wasser
{ 48 kg Bleizucker
{ 24 kg Goldglätte werden gekocht und zugesetzt
27 kg salpetersaures Blei
36 kg Kupfervitriol
80 kg schwefelsaures Blei (trocken) und
22 kg Gummi in Pulver.

[1] Das Kleesalz des Handels ist meist ein Gemenge von saurem und übersaurem Salz, C_2O_4HK und $C_2O_4HK \; C_2O_4H_2$.

Pass-Papp fur Hand- und Perrotinendruck.

(Genre Hell-Blau und Gelb auf Dunkelblau.)

50 l Wasser
20 kg Blaustein
60 kg Papperde
{ 5 kg Grünspahn
{ 8 l Wasser
40 l Gummiwasser à 1 kg

Vordruck-Papp fur Perrotinen.

(Genre Chromgelb mit Grun auf Dunkelblau.)

{ 20 l Wasser
{ 5 kg Bleizucker
{ 5 kg Goldglätte
kochen und zusetzen
12 kg salpetersaures Blei
5 kg Kupfervitriol
20 kg Papperde
6 kg Grünspahnteig 1·1
2500 g Salmiaksalz auflosen, zusetzen
$10^1/_2$ l Gummiwasser à 1 kg
2500 g Olivenol.

Weiss-Papp fur Hand- und Perrotinendruck.

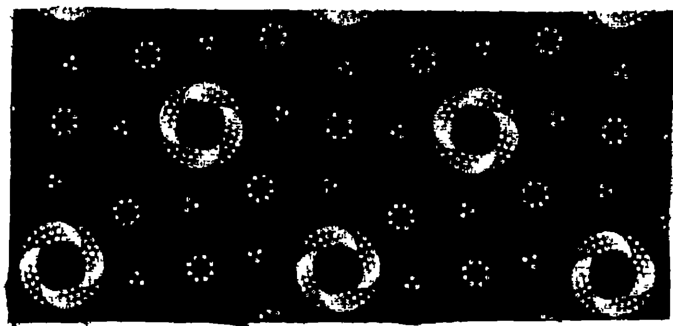
42 l Wasser
20 kg Bleizucker
10 kg Goldglätte kochen, zusetzen
30 kg salpetersaures Blei
25 kg Kupfervitriol
50 kg Papperde
{10 kg Grünspahn
{16 l Wasser
12 kg salpetersaures Kupfer kryst.
30 l Gummiwasser à 1 kg

Weiss-Papp 1farbig.

Für die Druckmaschine verwendet man Weiss-Papp zum Gebrauch für Walzendruck, fur Hand- und Perrotinendruck den oben fur diese Druckarten angeführten Weiss-Papp.

Nach 24 Stunden wird in 8 bis 10 Zugen bis zur gewunschten Nüance geküpt, dann werden die Stücke vom Sternrahmen abgenommen und ohne zu waschen im Rollenständer in Schwefelsäure von 2—3° Bé zweimal passirt Dies geschieht in 2 Rollenkasten von etwa 6—8000 l Inhalt und zwar jedes Mal 3 Minuten. Der erste Kasten enthält Schmutzsäure, der zweite reine Säure. Sie stehen über Reservoiren, welche im Boden versenkt sind und zum Auffangen des von den Stücken losgelassenen Indigos dienen. Dieser wird, nachdem er sich in genugenden Quantitäten angesammelt hat, mittelst Pumpen auf Filterpressen gebracht, in den-

selben ausgewaschen, zur richtigen Concentration gestellt und der erhaltene Teig mit frischem Indigo gemischt, wieder in Arbeit gegeben. Nach der Saure folgt ein Waschen auf Rollenkasten, welche mit Spritzrohren versehen sind (Breitwaschmaschine der Indigofärber). Die Waare wird darauf solange behandelt, bis sie von Säuren befreit ist und die Pappfarben genugend rein hervortreten. Dann wird getrocknet, was meistens auf der Hänge geschicht



Auf diese Weise wird der vorstehend bemusterte Artikel hergestellt [1]

Orange-Papp 1farbig.

Die Vorschriften für diesen Artikel sind oben angegeben Man behandelt bis zum Küpen, welches in 8 bis 12 Zugen geschieht, wie vorher beim Weiss-Papp. Hierauf wird ein Zug während 20 Minuten in einer trüben Kalkkupe ($7^1/_2$—10 kg Kalk) gegeben, um das Bleioxyd zu fixiren. Diese **trübe Kalkküpe** enthält keinen Indigo ausser demjenigen, der durch die aus der Indigoküpe kommende Waare hineingeschleppt wird und hat den Zweck, das Bleiorange zu befestigen.

In vielen Fabriken wird beim Färben der erste Zug in einer abgeschwächten Küpe, welcher man 5—6 kg Kalk zugesetzt hat, gegeben Dies soll den Zweck haben, die löslichen Kupfersalze des Papp's zu zersetzen und soll das Austreten und Ausglitschen dieser Farbe verhindern

Schwefelsaures Blei, verdickt mit Gummi, wird durch eine Passage in Kalkmilch auf dem Baumwollstoff fixirt; bei derselben geht allerdings ein Theil des Blei's in Losung. Diese Thatsachen werden benutzt, um den Plombat-Grün-Artikel, welcher in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts eine bedeutende Rolle spielte, zu schaffen.

Bei der Behandlung des Orange auf Indigo muss darauf gesehen werden, dass die Kalkküpe nicht zu sehr bleihaltig wird. Dieselbe muss erneuert werden, sobald der Blaugrund nicht mehr genügend rein aus

[1] Die im Artikel Indigo vorkommenden Muster verdanke ich zum grössten Theil der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Wilhelm Elbers in Hagen; sie sind sämmtliche mit dem „Indigo rein" der Bad. Anilin- und Sodafabrik auf der Zink-Kalk-Küpe gefärbt. Einen Theil verdanke ich der Firma Schlaepfer, Wenner & Co in Fratte di Salerno und auch diese Muster sind mit synthetischem Indigo hergestellt.

der Orangir-Passage herauskommt. Nach der Fixation des Bleioxyds wird die Waare durch Schwefelsäure von 2 bis 3° Bé genommen, wie oben angegeben, worauf sie ohne zu trocknen in einem Rollenkasten orangirt wird. Unter diesem Rollenkasten befindet sich gewöhnlich eine Cisterne, aus der die nachstehend beschriebene klare Brühe mittelst eines Injectors herauf befördert wird. Die Brühe bereitet man durch Mischen von 12 kg Aetzkalk
3 kg doppeltchromsaurem Natron und
2000 l Wasser und mit der klaren Lösung wird der Rollenkasten fortwährend nachgefüllt. Beim Beginn der Operation setzt man im Kasten noch 3 kg doppeltchromsaures Natron zu. Die Passage dauert $1^1/_4$ Minute, während die Brühe im vollen Kochen erhalten werden muss. Hierauf wird auf einem leichten Clapôt gewaschen und getrocknet.

Weiss-Papp mit Orange-Papp.

Man druckt R Papp Walzendruck oder R Papp für Perrotine und Hand und den betreffenden Orange-Papp. Die Behandlung ist wie vorher bei Orange 1farbig.

Orange, Weiss und Hellblau auf Dunkelblau.

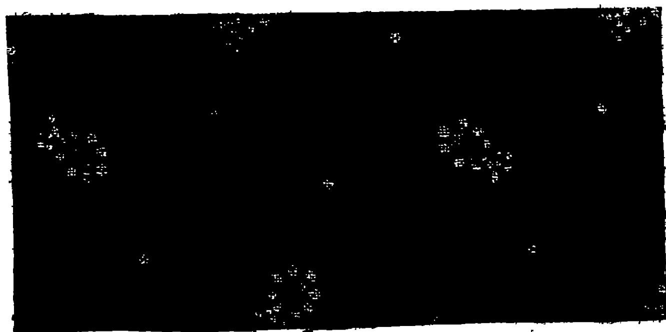
Dieser Artikel wird von Hand oder mit der Perrotine gedruckt. Man druckt ihn auf gestärktes und cylindrirtes Hellblau mit Gelb-Aetz-Papp, Chlorat-Papp und Pass-Papp. Man gibt auf der Küpe 8 Züge, passirt in Schwefelsäure von 2° Bé wie oben, orangirt wie Orange 1farbig, worauf breit gewaschen wird. Nun erfolgt das Aetzen wie unten angegeben, worauf nochmals orangirt, gewaschen und getrocknet wird.

Aetz-Kufe.

10 kg Schwefelsäure
10 kg Oxalsäure
400 l Wasser

Diese Lösung wird auf 2° Bé gestellt und in einem circa 1200 l haltenden Rollenkasten auf 40° erwärmt. Die Passagen der Aetz-Gelb-Farben dauert circa 1 Minute. Aus der Aetz-Kufe gehen die Stücke durch einen Wasserkasten mit Spritzröhren, worauf sie in einer zweiten Breitwaschvorrichtung nachgespült werden.

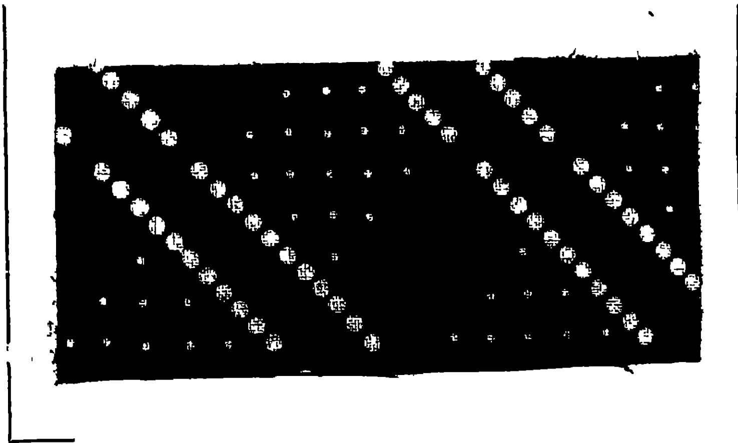
Ein derartig fabricirtes Muster ist das beifolgende:



Wird ein sehr rothliches Orange verlangt, so erzielt man dies dadurch, dass man der Papp-Farbe 5—20 g Congo-Roth pro Liter zusetzt.

Die Pappartikel werden gewohnlich nur einfarbig mit Walzendruck hergestellt, da die Pappfarben durch wiederholten Druck ihre Fähigkeit zu reserviren sehr einbüssen. Mehrfarbiger Druck wird mit wenigen Ausnahmen auf der Perrotine gearbeitet und hochstens eine Farbe mit Handdruck eingepasst.

Aetz-Gelb mit Hellblau auf Dunkel-Indigoblau



Die auf der Continue-Küpe hellblau gefärbte Waare wird wie oben angegeben gestärkt und cylindrirt, worauf mit Gelb-Aetz-Papp und Pass-Papp auf der Perrotine gedruckt wird. Nach dem Küpen (6—8 Zuge) behandelt man die Stücke ohne vorher zu waschen auf der Rundkufe (s. Bd I S. 125) eine Stunde lang in einer Losung von 800 g doppeltchromsaurem Natron in 7—800 l Wasser (für 8 Stücke à 60 m). Dann werden sie durch Wasser gezogen und nochmals, aber mit nur 400 g chromsaurem Natron gefärbt, worauf gewaschen und auf der Lufthänge getrocknet wird, dann wird geätzt wie vorhin angegeben, gewaschen, wieder in 400 g chromsaurem Natron gefärbt, gewaschen und getrocknet. Wenn die gelbe Farbe nicht genügend klar ist, so passirt man die Waare 1/2 Stunde lang in einem Bad von 1600 g Salzsäure von 20° Bé in 800 l Wasser, worauf breit gewaschen und getrocknet wird.

Selbstverständlich müssen diejenigen Kufen, welche für Säurepassagen bestimmt sind, ganz aus Holz gefertigt sein. Die Heizvorrichtung kann auch in vielen Fällen weggelassen werden, die Rundkufe besteht dann nur aus Trog, Haspel und Theilungsrechen.

Auf diese Weise ist nachstehendes Muster auf Hellblau vorgefärbte Waare dargestellt.



Das cachou-ähnliche Olive ist Auffall von basisch chromsaurem Blei auf Hellblau

Gelb mit Grün auf Dunkel-Indigoblau.

Die auf der Continue-Kupe hellblau vorgefärbte, appretirte und cylindrirte Waare wird auf der Perrotine mit Gelb-Aetz-Papp und Vordruck-Papp bedruckt. Nach dem Kupen (6—8 Züge) gibt man einen Zug von 5 Minuten (wie Orange) in der Kalkküpe Dann werden die Stücke vom Rahmen heruntergenommen, passiren durch Schwefelsäure von 2° Bé, dann durch Wasser, worauf sie wie Gelb mit Hellblau geätzt und breit gewaschen werden. Nun passiren sie im Rollenkasten 1 Minute kalt durch ein Bad von

2 kg Kalk
1000 l Wasser,

worauf sie gespult und auf der Rundkufe 1 Stunde kalt in einem Bad von

800 g doppeltchromsaurem Natron in
800 l Wasser gefärbt werden.

Nun wird leicht gewaschen, wie Gelb mit Hellblau in Salzsäure behandelt, gewaschen und getrocknet.

Dieselben Artikel können auch folgender Weise erzeugt werden· Man klotzt gut gebleichte Waare auf der Hotflue mit einer Mischung von

18 l Bister-Ansatz von 6° Bé mit
2 l Chlorcalciumlösung von 9° Bé.

Stärker darf die Manganlösung nicht genommen werden, da sonst der Indigo nicht genügend fest auf dem Stoff niedergeschlagen wird.

Bister-Ansatz 17° Bé.

100 l Wasser
30 kg Manganchlorür kryst.
10 kg Bleizucker.

Die geklotzte Waare passirt in einem eisernen Rollenkasten eine Aetz-Natronlauge von 12° Bé bei 50° während 1 Minute (s. auch Bd. I S. 211). Die Waare wird zwischen einer eisernen und einer mit Gummi überzogenen Walze beim Verlassen der Lauge ausgequetscht und in Falten gelegt. Die Stücke werden jedes einzeln auf eine Lattenbank gelegt, bleiben zwei Stunden liegen, werden dann durch Wasser von 75° genommen, gewaschen und getrocknet.

Noch bessere Resultate erzielt man, wenn statt gleich durch warmes Wasser zu nehmen, die Stücke auf der Rundkufe $^1/_4$ Stunde lang kalt in einer Mischung von

24 l Chlorkalklösung von 6° Bé mit
800 l Wasser (für 8 Stücke à 60 m)

behandelt werden.

Auf das erhaltene Bister (cylindrirt) druckt man
für Weiss: R Papp für Walze oder Perrotine,
für Gelb oder Orange: Orange-Papp für Walze oder Perrotine
für Hellblau:

Hellblau (Perrotine).

15 l Wasser
3750 g Weinsäure
2500 g Oxalsäure
7500 g Pfeifenthon
$7^1/_2$ l Gummiwasser à 325 g
600 g Indigocarmin

Diese Farbe wirkt, indem sie das Mangansuperoxyd reducirt. Kohlensäure entwickelt sich, was ein Aufblasen der Farbe während des Druckes veranlasst und nicht immer ganz glatte Blau gibt. Dieser Uebelstand dürfte behoben werden, wenn statt der organischen Säuren Bisulfit zum Entfernen des Mangansuperoxyd in Verwendung käme. Ausser den beschriebenen Farben liefert ausgezeichnete Resultate sowohl auf Bister als für den gewöhnlichen Druck auf Weiss die

Orange-Reserve B.

50 kg Bleisulfat in Teigform
10 kg Gummi in Pulver werden 2 Stunden durchgerührt und
10 l salpetersaures Kupfer von 55° Bé zugesetzt.

Schwefelsaures Blei in Teigform.

In eine Lösung von
15 kg Bleizucker in
30 l Wasser wird eine Mischung von
5 kg Schwefelsäure von 65° Bé mit
5 l Wasser eingerührt.

Man lässt absetzen, wäscht durch Decantation mit Wasser vollständig aus und sammelt den Niederschlag auf Kattunfilter. Nur auf diese Art bereitetes Bleisulfat gibt die erwähnten vorzuglichen Resultate.

Die auf Bister gedruckten Pappfarben werden erst 5 Minuten in Kalkwasser geküpt, wie oben bei Orange angegeben, dann 15 Minuten in eine Kupe getaucht, welche mit 20 kg Indigo (s. o. Indigolösung) angesetzt wurde.

Man lässt 10 Minuten vergrünen, stürzt den Sternrahmen und gibt einen zweiten Zug von ebenfalls 15 Minuten. Man färbt nur 8 Stück nach einander in dieser Kupe und nach jedem Stück wird die Eintauchung um 3 Minuten verlängert. Nun setzt man 1 kg Zinkstaub zu, rührt gut um und lässt bis zum nächsten Tage stehen. Nach 16 Stücken wird die Küpe durch Zusatz von Indigolosung (= 8 kg Indigo) erfrischt. Die Waare wird nun 25 Minuten behuf Befestigung des Orange nachgeküpt, vom Rahmen abgezogen und in einer Rundkufe eine Stunde lang in

800 l Wasser,
7600 g Schwefelsäure von 65° Bé,
25 kg Eisenvitriol (für 8 Stucke à 60 m) behandelt

Bei jeder Passage wird nachgebessert mit

$7^1/_2$ kg Schwefelsäure 65° Bé und
2250 g Eisenvitriol.

Wird die Bruhe zu sehr unrein, so lässt man sie in eine Cisterne ablaufen, um den abgefallenen Indigo sammeln zu können. Hierauf werden die Stucke leicht gewaschen und in chromsaurem Kalk wie die gewöhnlichen Orange behandelt.

Will man statt Orange Gelb haben, so farbt man nach dem Durchnehmen in Eisenvitriol mit 100 g pro Stück doppeltchromsaurem Natron und passirt zum Schluss durch Salzsäure, wie bei Gelb neben Hellblau

Sollte das Gelb nicht gut anfärben, so muss vor dem Färben in doppeltchromsaurem Natron durch Kalkwasser (wie bei Gelb-Grün beschrieben) gezogen werden. Dadurch wird das auf dem Stoff befindliche Bleisulfat theilweise zersetzt, es wird Bleioxyd frei, welches nun leicht die Chromsäure aufnimmt.

Dieses Verfahren, auf Bistergrund Indigoblau zu küpen, hat den Vortheil, die Fabrikation bedeutend zu vereinfachen und zu beschleunigen, auch wird das Orange sowie das Dunkelblau schöner als auf anderem Wege

Häufig werden zwei Stücke, mit den Rückseiten aneinandergelegt, an den Leisten zusammengeheftet, so dass sie der Küpenlauge weniger ausgesetzt sind; sie färben sich daher auf der Rückseite weniger tief, wodurch an Indigo gespart wird.

b) Künstlicher Indigo.

Am Schlusse der 1. Auflage des Handbuchs, Bd. II, hatte ich über Indigo rein gegenüber den Verdächtigungen der Indigohändler folgendes geschrieben:

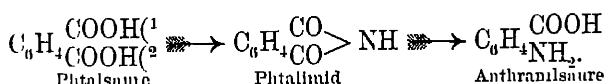
„Besserwisser hat es stets gegeben und wird es stets geben; ich „erinnere nur an das künstliche Alizarin: als ich im April 1872 in Salerno „bei den Herren Schlaepfer, Wenner & Co die dornenvolle Coloristen-

„Laufbahn betrat, waren noch tausende von Feldern mit Krapp bepflanzt, „heute und schon seit vielen Jahren sind sie ihrer eigentlichen Be- „stimmung zurückgegeben; nicht nur die früher in's Ausland gesendeten „Millionen bleiben im Lande, sondern es fliessen fremde enorme Summen „herein! Ebenso wird es mit dem künstlichen Indigo kommen, falls die „B. A. u. S. F. im Stande sein wird, dem Consum entsprechende Mengen „Indigo rein zu liefern.

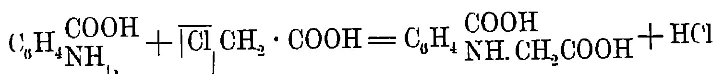
„Es scheint dies jedoch noch in weiter Ferne zu liegen, immerhin „hat es Deutschland den beiden Häusern[1], welche die Theorie in die „Praxis übersetzten, zu danken, dass ein analoger Fall auch beim Indigo „mit der Zeit eintreten wird."

Diese letzte von mir ausgesprochene Befürchtung ist Dank der enormen Anstrengungen der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in überraschend kurzer Zeit glänzend widerlegt worden. Wie gross die zu überwindenden Schwierigkeiten gewesen sind und in welch' genialer Weise sie gelöst wurden, ist am besten aus einem Vortrag zu ersehen, welchen der vielverdiente Director der Bad. Anilin- u. Sodafabrik Dr. H. Brunck in der Festsitzung der Chem. Gesellschaft in Berlin bei Einweihung des Hofmanns-Hauses am 20 October 1900 gehalten hat. Es liegt nicht im Rahmen dieses Werkes, den interessanten Artikel eingehend zu besprechen und verweise ich daher auf Lehne's Färberzeitung 1901, S. 33, 51 und 65

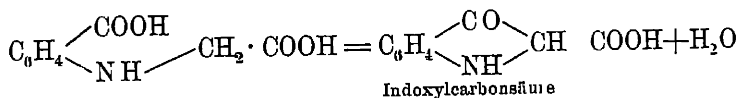
Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Indigo rein bildet das in beliebiger Menge zur Verfügung stehende Naphtalin Durch Erhitzen desselben mit starker Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber wird zunächst Phtalsäure in denkbar billigster Weise gewonnen. Diese wird in Phtalimid verwandelt, welche man mittelst Chlor und Natronlauge sehr glatt in Anthranilsäure überführt.



Aus Anthranilsäure und Chloressigsäure erzeugt man die Phenylglycinorthocarbonsäure:



und diese endlich wird durch Erhitzen mit Aetznatron in Indigo überführt. Hiebei entsteht zunächst Indoxylcarbonsäure



welche beim Durchleiten von Luft durch ihre alkalische Lösung in Indigo übergeht

[1] Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. und Kalle & Co in Biebrich a. Rh.

Wenn das Erhitzen der Phenylglycinorthocarbonsäure mit Aetzalkalien unter Luftzutritt stattfindet, so entsteht reichlich Isatin. Hiedurch ist auch die Möglichkeit geboten, das Indigroth, welches wie wir oben gesehen haben, für die Färberei werthlos ist, synthetisch herzustellen.

Die Indoxylcarbonsäure selbst ist eine zeitlang in Form eines graugrünlichen Pulvers von geringer Haltbarkeit unter der Bezeichnung Indophor in den Handel gebracht worden und war zur Erzeugung von Indigo auf der Faser im Kattundruck bestimmt.

Der ausgezeichneten Publication der Bad Anilin- und Sodafabrik entnehme ich folgende Einleitung:

Seit Juli 1897 wird von der Bad. Anilin- und Sodafabrik als neueste Errungenschaft der chemischen Industrie der synthetische Indigo unter dem Namen „Indigo rein B A.S.F.“ in den Handel gebracht. Dieses Produkt, welches den Farbstoff in der reinsten Form darstellt, ist — dies muss ausdrücklich hervorgehoben werden — kein Surrogat: es ist der Indigo selber mit allen seinen Eigenschaften, der sich von dem im Pflanzenindigo enthaltenen Indigotin nur durch die Art der Darstellung, nicht aber die ihm innewohnende, von Alters her geschätzte Beschaffenheit und Eigenheit unterscheidet. Während das in den Rohsorten enthaltene Indigotin, das sich in der Natur nicht als solches gebildet findet, durch einen besonderen Process aus Pflanzenstoffen gewonnen wird, dienen für den synthetischen Indigo Rohmaterialien anderer Art. Der Indigo rein B A. S. F. wird zu einem Preise[1], der ihn völlig marktfähig macht, den Consumenten angeboten und stellt dem Pflanzenprodukt eine ganz anders geartete Concurrenz entgegen, die von allen jenen Bedingungen, mit denen der Indigopflanzer zu rechnen hat, durchaus unabhängig ist.

Der synthetische Indigo bietet neben allen Vorzügen der reinen Sorten der schönen, klaren Nuance, der leichten Anwendbarkeit und der durch die Abwesenheit jeder Verunreinigung bedingten sauberen Küpenführung, dem Färber den besonders wichtigen Vortheil der vollkommenen Gleichmässigkeit; in dieser Hinsicht behauptet er vor jeder Pflanzenraffinade den Vorzug, denn deren Sorten sind durchaus nicht alle gut, sondern weisen häufig ganz bedeutende Gehaltsdifferenzen auf. Zwischen den einzelnen Qualitäten und Parthien braucht nicht mehr eine oft schwierige und wenig zuverlässige Wahl getroffen werden, die zeitraubenden Proben und Analysen fallen weg und an die Stelle des Risicos tritt die Gewährleistung für einen bestimmten Typ. Der Färber ist sicher, in dem Indigo rein B. A S. F. stets die gleich reine, gleich ausgiebige und gleich geartete Qualität Farbstoff zu erhalten.

Ueber verschiedene Begleiter des natürlichen Indigo ist schon oben gesprochen worden, ebenso über die verschiedenen Systeme der Roulette- oder Continue-Küpen, auch von der Wiedergewinnung des bei verschiedenen Manipulationen von den gefärbten Stücken abfallenden Indigos. Bekanntlich wird jede Baumwollfärbung, welche in einer kalkhaltigen Küpe hergestellt ist, nach dem Färben und Vergrünen gesäuert und gespült; wurde als Alkali Natronlauge angewendet, z. B. in der Hydrosulfit-Natronküpe, so genügt einfaches Spülen mit kaltem Wasser. Bei dieser Procedur fällt stets Indigo ab; derselbe rührt von der Küpenflüssigkeit

[1] Z Zt M. 2,50 p. kg

her, die mit dem Färbegute aus der Küpe herausgenommen wird. Die Menge des abfallenden Indigos richtet sich daher in erster Linie nach dem Farbgehalt der Küpe und dann nach der Qualität des Färbegutes. Färbungen in farbschwachen Küpen lassen weniger abfallen, als solche in farbstarken, und lockere Fäden, z. B. in Garnen, halten den Farbstoff der Küpe fester als festgeschlagene Gewebe. Ausserdem scheint auch der Grad der Bleichung der Baumwollfaser in der Weise eine Rolle zu spielen, dass ungebleichter Stoff in einem gewissen Zustand den Indigo besser fixirt, als gebleichter. Es ist bekannt, dass der Stand der Küpe die Fixirung des Indigos wesentlich beeinflusst. Man kann als Durchschnitt folgende Verhältnisse annehmen; der abfallende Indigo ist dabei in Procenten der Gesammtmenge desjenigen Farbstoffes ausgedrückt, welchen das Färbegut beim Verlassen der Küpe aus dieser mit sich nimmt. Bei Färbungen von gebleichten Stoffen, wie solche in der Kattunbranche verarbeitet werden, wie Cretonnes, Satins, Flanelle etc., fallen je nach der Nüance 12—24 % ab.

Beim Färben auf farbstarken Küpen kann sich die Menge des Abfalls bis gegen 40 % steigern, das Verhältniss stellt sich am ungünstigsten, wenn hellere und mittlere Nüancen in wenigen Zügen auf farbstarken Küpen gefärbt werden (Abfall bis zu 40 % der Gesammt-Indigomenge), am günstigsten bei dunklen Nüancen in möglichst vielen Zügen auf farbschwachen Küpen (10—12 %).

Die Folgerungen hieraus ergeben sich von selber.

1. Die Küpen sollen nicht unnöthig stark angesetzt und gehalten werden. 0,2—0,3 %, also in 1000 l Flotte 2—3 kg Indigo rein in Pulver oder 10—15 kg Indigo rein in Teig 20 % ist als Maximum zu betrachten.

2. Die Stärke der Küpe wird nach der gewünschten Nüance gewählt und man gibt so viel Züge, wie die Verhältnisse gestatten. Bei einem rationellen Betrieb wird der abfallende Indigo stets durch geeignete Vorrichtungen (Klärbassin, Reservoir und Filterpressen) gesammelt und wieder verwendet; die Menge des Abfalls lohnt die Ausgaben dafür reichlich. Der wiedergewonnene Indigo ist durch Fasern und sonstige Fremdkörper stark verunreinigt, sein Gehalt beträgt je nach den Umständen nicht mehr als 45—65 %, zweckmässig setzt man ihn in kleinen Mengen dem frischen Farbstoff zu. Zur Gehaltsbestimmung des Abfall-Indigos ist die titrimetrische Hydrosulfit-Methode zu empfehlen. Die Permanganat-Titration kann wegen der Anwesenheit von Gewebefasern und anderen organischen Verunreinigungen nicht angewendet werden.

Die Bad. Anilin- und Sodafabrik hat gefunden, dass Proteinkörper (Gelatine, Leim, Albumin, Kasein etc.) einen sehr bemerkenswerthen Effect bei der Färbung vegetabilischer Fasern ausüben. Der geeignetste Körper der Gruppe ist der gewöhnliche Knochenleim, der auch für die Appretur Anwendung findet. Sie empfiehlt denselben in erster Linie für die Färbung von Stückwaare in der Zink-Kalk- und Hydrosulfit-Küpe; es gibt sehr schöne rothstichige, feurige Nüancen, wie solche ohne Anwendung von Leim nicht erhalten werden können und wirkt ausserdem kräftig fixirend.

Die Arbeitsweise ist sehr einfach:

Die Stücke werden wie gebräuchlich vorbereitet und in einer Leimlösung, welche auf 100 l Wasser $^1/_4$—$^1/_2$ kg Leim gelöst enthält, präparirt. Man quetscht ab (z. B. auf einer Klotzmaschine) und geht trocken in die

Küpe ein. Vor dem Färben getrocknete Waare gibt eher bessere Resultate als feuchte, für Dunkelblau erscheinen 3 Züge Leimfärbung bei schönerer, röthlicherer Nüance einer gewöhnlichen 4-Zug-Färbung gleichwerthig. Das Blau kann nach dem üblichen Verfahren geätzt werden. Nimmt man mit Leim präparirten und nicht präparirten Stoff unmittelbar nach einander ein oder mehrere Male durch dieselbe Küpe, so zeigt sich beim Vergleiche der erhaltenen Färbung die vortheilhafte Wirkung des Leimes sehr deutlich.

Der Leim kann auch der Küpe zugesetzt werden; man rechnet ungefähr 20—30 % Leim vom Gewichte des zugegebenen reinen trockenen Indigos (nicht des 20 %igen Teiges)[1] und verfährt so, dass man jedesmal beim Zusatz der Stammküpe, deren Gehalt an Indigo bekannt ist, 20—30 % der Indigomenge an Leim in Form einer 10 %igen wässrigen Lösung zufügt. Zu beachten ist nur, dass der Zusatz der Leimlösung räumlich getrennt von der Stammküpe erfolgt, weil bei directer Vermischung das Alkali der letzteren unter Umständen den Leim coagulirt.

Das angegebene Verhältniss des Leimes zum reinen Indigo — sowohl als Präparation wie auch als Küpenzusatz — ist ungefähr als feststehend zu betrachten, insbesondere soll darauf hingewiesen werden, dass ein Zuviel an Leim die Wirkung theilweise oder ganz aufhebt; im übrigen wird jeder Färber leicht herausfinden, welche Anwendungsform des Verfahrens für bestimmte Fälle am geeignetsten ist.

Die Angaben der Bad. Anilin- und Sodafabrik sind folgende:

Eisenvitriol-Küpe.

Für 1000 l Flotte: 15 kg Indigo rein B.A.S.F. in Teig 20 % werden mit etwa 30 l Wasser von 60° gemischt. Vorher hat man 18 kg gebrannten Kalk mit Wasser zu einem zarten dünnen Brei gelöscht; diesen gibt man 60° warm zu dem Indigo, fügt unter Rühren 15 kg Eisenvitriol gelöst in circa 50 l Wasser von 50—60° zu und füllt mit Wasser auf 250—300 l auf.

Der Ansatz wird zweckmässig in einem Fasse mit Deckel gemacht; er bleibt unter öfterem Umrühren 4—6 Stunden bis zur Abkühlung zugedeckt stehen und muss bis dahin vollkommen gelb mit schöner kupferfarbiger Blume geworden sein. Man füllt ihn dann in die mit Wasser zu ²/₃ gefüllte Küpe ein, rührt durch und lässt absetzen, worauf man mit dem Färben beginnen kann. Dieses Absetzen vor dem Färben ist dringend nothwendig, denn wenn man in trüber Küpe färbt, wird das feinvertheilte Eisenoxydulhydrat, bezw. Eisenoxydhydrat sich auf die Faser legen und die Nuance der Färbung sehr ungünstig beeinflussen. Der Vitriol-Kalk-Ansatz bedingt einen beträchtlichen Verlust an Farbstoff. Unter den günstigsten Bedingungen werden in der Färbeküpe 75—80 % des angewendeten Indigos wieder gefunden, nur in seltenen Fällen sinkt der Verlust unter 20 % herunter. Ein Teil das Indigos befindet sich als unlösliche Verbindung (wahrscheinlich in Verbindung mit Eisen) im Küpensatz und wird aus diesem ebenso gewonnen wie oben beschrieben. Man erhält dunklere Nuancen, wenn man vor dem Absäuern trocknet; Trocknen bei höherer Temperatur gibt röthere Nuancen. Solche werden

[1] Die Bad. Anilin- und Sodafabrik liefert Indigo rein in Pulver und in Teig.

auch erzielt, wenn man vollständig fertig macht, also absäuert und trocknet und dann nochmals einen Zug auf einer frisch angesetzten Küpe gibt. Ebenso macht Dämpfen ($^1/_2$ Stunde bei geringem Ueberdruck) den Farbton viel violetter und blumiger. Färbungen in der Vitriol-, der Zink- und der Hydrosulfitküpe verhalten sich hiebei gleich. Bei dunklen Färbungen kann die Nuance durch Dämpfen bis zum starken Kupfern getrieben werden. Dieser rothe Farbton schlägt jedoch in der Wasche in Schwarz um.

Zink-Kalk-Küpe mit Indigo rein.

Hierüber bemerkt die Bad. Anilin- und Sodafabrik u. A. Folgendes: Bei jedem Küpenansatz tritt ein Verlust an Farbstoff ein Dieser Verlust wird theils durch die Reduction des Indigos, welche je nach Umständen nicht weit genug oder zu weit gehen kann, theils durch die stets vorhandene Oxydationswirkung der Luft, die den schon gelösten Indigo wieder unlöslich abscheidet, verursacht. Es muss das beständige Streben des Färbers sein, durch rationelle Behandlung des kostbaren blauen Farbstoffes diesen unvermeidlichen Verlust auf ein Minimum zu beschränken, die Ausbeute an gelöstem, farbfähigem Indigo also auf das Maximum zu bringen.

Die Vorbedingung für jede Küpe, welcher Art sie auch sei, ist eine möglichst feine Vertheilung des Indigoblaus; dieselbe wird durch sorgfältiges Mahlen zunächst des trockenen, dann des mit Wasser zu einem Teige angerührten Indigos erreicht. Dieser Indigoteig erhält häufig einen Zusatz von Alkali, was mit der Einschränkung, dass dieser Zusatz nicht zu gross sein darf, als ganz zweckmässig bezeichnet werden kann.

Der Indigoteig B.A.S.F. 20 % bedarf einer Mahlung nicht, sondern ist ohne jede Vorbereitung für den Gebrauch fertig; Indigo rein B.A.S F in Pulver muss gemahlen werden

Bei der Zinkküpe ist weiter in Betracht zu ziehen, dass die Menge des Kalkes und Zinkstaubes zur vollständigen Reduction des Indigos ausreichen, aber nicht unnöthig gross sein soll; der Bodensatz der Küpe, der im Lauf der Arbeit durch das Führen ohnehin zunimmt, soll von Anfang an so gering wie möglich sein. Die geringe Menge dieses Satzes unterscheidet die Zinkküpe vortheilhaft von der viel angewendeten Vitriolküpe, die fünfmal mehr Satz als jene — die Zinkküpe — enthält.

Häufig lässt man die Reduction in der Kälte, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Dies ist nicht praktisch, einmal, weil man unnöthigerweise längere Zeit braucht und dann, weil der Indigo bei niederer Temperatur sich langsamer und unvollständiger löst, während eine erhöhte Temperatur (40—50°) die Lösung wesentlich fördert, ohne dem Farbstoff zu schaden. Ebensowenig empfiehlt es sich, den Indigo in grosser Verdünnung zu reduciren, da sich leicht ein Theil desselben der im allgemeinen nur schwachen Reductionswirkung entziehen und ungelösst bleiben kann

Es ist zweckmässig, in einem geeigneten Gefässe, z. B in einem Fasse mit gut schliessendem Deckel, eine Stammküpe anzusetzen, die etwa 2—2 $^1/_2$ % reinen Farbstoff enthält Die vollständige Reduction des Indigos vollzieht sich in dieser bei etwa 30—50° im Laufe von 4—6 Stunden; langes Stehen ist schädlich, weshalb auch die Stammküpe

nicht auf Vorrath angefertigt, sondern am besten immer wieder frisch bereitet wird Die grössere Ausbeute an Indigo lohnt die Arbeit reichlich

Die Verluste bei längerem Stehen der Stammküpe konnen sich bis gegen 20 % der Indigomenge (bezogen auf reinen Indigo) steigern; die warme rasch verlaufende Reduction weist einen Ausfall von nicht mehr als 8—12 % auf. Zum Vergleiche sei angeführt, dass bei der Vitriolküpe ein Verlust von 20—25 % als normal angesehen wird

Die fertige Stammküpe wird nach vollständiger Reduction in die Färbeküpe eingefüllt, der Gehalt der letzteren soll hochstens 0,3 % (3 kg reiner Indigo in 1000 l Flotte) betragen, in vielen Fällen wendet man aber noch weniger an und geht auf 0,2 % (2 kg reiner Indigo in 1000 l Flotte) herunter. Die Färbeküpe wird bei der Zink-Kalk-Küpe zweckmässig vorgeschärft.

Die Menge der Reductionsmittel, die zum Vorschärfen zugesetzt werden, ist nicht allgemein auszudrücken; sie richtet sich nach der Concentration und der Art der Küpe. Bei den Rouletteküpen wird weniger, bei den Sternküpen muss stärker vorgeschärft werden. Eine Sternküpe von 4500 l wird z. B. vorgeschärft mit 3 kg Zinkstaub und 9 kg Kalk.

Durch das Einfüllen der Stammküpe in die Färbeflotte kommt auch bei vorsichtigster Arbeit die reducirte Indigolosung mit Luft in Berührung, da das Wasser lufthaltig ist Um diese Wirkung der Luft unschädlich zu machen und den in der Flotte abgeschiedenen Indigo moglichst wieder aufzulosen — wie ja auch dieser Fall bei der späteren Arbeit eintritt — muss der Ansatz genugende reducirende Kraft haben, um auch noch in der Küpe wirksam zu sein. Es kommt daher haufig vor und ist als kein schlechtes Zeichen anzusehen, wenn die Küpe in den ersten Tagen lebendig ist, d. h. wenn in der Ruhe ein Theil des Satzes durch Gasentwicklung in die Hohe und an die Oberfläche getrieben wird. Durch einfaches Umrühren und Absetzenlassen, was in kürzester Zeit erfolgt, kann man die Küpe wieder klären. Wenn der Auftrieb des Satzes zu häufig erfolgt, so ist dies ein Zeichen, dass ein Ueberschuss von Zink und Kalk vorhanden ist. In diesem speciellen Fall hilft starkes und häufiges Aufstossen sowie tüchtiges Beanspruchen der Küpe; bei den folgenden Ansätzen muss dann an Kalk- und Zinkstaub entsprechend abgebrochen werden.

Für die Beschickung einer Küpe von 1000 l Inhalt verfährt man z. B. wie folgt·

10 kg Indigoteig B.A.S F. 20 % oder
2 kg Indigo rein B.A.S.F. in Pulver

(letzteres feinstens nass gemahlen) werden mit:

2—2¼ kg Zinkstaub und etwa
20 l Wasser von 45°

durch Umrühren gut gemischt. Hiezu gibt man 5—6 kg gut gebrannten vorher zu einem zarten Brei geloschten Kalk bei etwa 45—50° und füllt mit Wasser von derselben Temperatur die in einem Fasse befindliche Mischung auf 100 l auf; das Fass wird zugedeckt. Unter gelegentlichem Rühren steht die Mischung 4—5 Stunden, worauf sie zum Gebrauch fertig ist. Das angegebene Verhaltniss

1 Theil reiner Indigo oder 5 Theile Indigo rein 20 %
1—1 1/8 Theile Zinkstaub
2 1/2—3 Theile gebrannter Kalk ist ein sehr

gutes; die Küpe hält sich sehr lange in bestem Zustande. Will man weniger Zuthaten geben, so ist das Verhältniss

1 Theil reiner Indigo oder 5 Theile Indigo rein 20 %
0,8 Theile Zinkstaub
2 Theile Kalk auch noch als ein empfehlenswerthes zu bezeichnen

Weniger Zinkstaub und Kalk anzuwenden, ist nicht rathsam, weil dann die Gefahr einer unvollständigen Reduction des Indigos nahe liegt. Im Verlauf des Färbeprocesses muss nach Bedarf von Zeit zu Zeit geschärft werden, worüber sich keine Regeln geben lassen. Für eine Küpe von 1000 l Inhalt wird man z B. je nach dem Aussehen der Flotte abends 0,5—1 kg Kalk und 1/4—1/2 kg Zinkstaub zusetzen

Die Küpe soll im Winter nicht zu kalt stehen; die Sommertemperatur von 20—24° ist am günstigsten.

Die häufig bestehende Meinung, Färbungen aus der Zinkküpe seien weniger echt, als solche aus der Vitriolküpe, ist nicht richtig, denn die Echtheit ist die gleiche

Eine sehr gute Küpe, mit welcher ich stets vorzüglich arbeitete (mit natürl. Indigo), ist die folgende·

40 kg mit Natronlauge fein vermahlener Indigo werden mit
55—65 kg gebranntem Kalk, nach dem Löschen desselben, und
28—30 kg Zinkstaub angerührt und in drei hintereinanderstehenden Kasten des Färbeapparates, welche je nach gewünschter Stärke der Küpe mit 3000—4500 l Wasser hergerichtet sind, vertheilt

Indigo mit Natronlauge verrieben.

20 kg Indigo (= ca. 14—15 kg Indigo rein) werden mit
4 l Natronlauge von 38° Bé und
40 l Wasser 2 Tage lang in der Indigoreibmühle tüchtig gemahlen.

Der Verbrauch an Indigo stellte sich nach einer einjährigen Campagne bei leichter Waare auf 1 Stück von 128 m Länge 78 cm Breite für Mittelindigo auf 480 g (Crétonnes), für etwas schwerere Waare auf 500 g (Mollinos mittel), für Satin von 90 m Länge auf 400 g.

Der Verbrauch an Indigo für den Aetzartikel betrug

	für Dunkel-	für Hell-Indigo
Für ein Stück leichter Waare	550 g	160 g
für schwerere Waare	800 g	220 g
und für ein Stück schwere Mollinos, welche nur dunkel gefärbt wurden	1000 g	— g

Viel verwendet wird jetzt in der Continue-Färberei die

Hydrosulfitküpe.

Das von Schützenberger und Lalande schon 1873 als Reductionsmittel für Indigo vorgeschlagene hydroschwefligsaure Natron besitzt in

frisch bereitetem Zustande die Fähigkeit, den Indigo rascher, als jedes andere Mittel in Indigweiss überzuführen. Im Ueberschuss angewendet, verursacht es keine Zerstörung des Indigos durch „Ueberreduction", wie dies bei den anderen Küpen vorkommen kann Der Verlust in der Färbeküpe ist nicht grösser als 1—2 %, bei sehr stark reducirten Küpen, welche keine oder nur eine ganz geringe Blume haben, sinkt er auf 0,5 %

Der Umstand ist aber sehr zu beachten, dass sich das Hydrosulfit in Berührung mit der Luft rasch oxydirt und dadurch nach und nach bis zur Unbrauchbarkeit herabsinkt. Aus diesem Grunde wird Hydrosulfit für den Gebrauch am besten stets frisch dargestellt und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Im Gegensatz zu der Zink-Kalk- und der Eisenvitriol-Kalk-Küpe, deren reducirendes Agens sich im Niederschlag befindet und nur durch Berührung mit dem Indigo in Wirksamkeit tritt, ist bei der Hydrosulfitküpe die Flüssigkeit das Reductionsmittel.

Die Handhabung dieser Küpe ist durchaus nicht so umständlich, als sie anfänglich scheint und wenn die Stammküpen gut angesetzt sind, arbeitet man ebenso sicher und dabei rascher, als mit jeder anderen Küpe. Die Grundbedingung für ein tadelloses Arbeiten ist eine gute und immer gleichmässige Qualität des Hydrosulfits.

Wegen der ausserordentlichen Wichtigkeit der Sache sollen hier die Angaben der Bad. Anilin- & Sodafabrik ausführlich gebracht werden

Verfahren zur Herstellung von verdünntem Hydrosulfit.

(Ohne Anwendung von Eis).

40 l = 54 kg Bisulfit von 38—40° Bé werden mit 95 l Wasser gemischt; die Temperatur des Wassers soll im Winter etwa 15—18° betragen, im Sommer etwas weniger. Hiezu setzt man im Laufe von 15 Minuten $3^1/_2$ kg Zinkstaub, angeteigt mit 5 l Wasser. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 35°. Man rührt ein Zeit lang vorsichtig um, worauf man stehen lässt, die Farbe der Mischung wird dann hellgrau. Nach einer Stunde event. auch nach längerer Zeit zieht man die klare Lösung auf eine Kalkmilch ab, welche durch vorsichtiges Löschen von $4^1/_2$ kg gebranntem Kalk mit 10 l Wasser bereitet ist. Falls die Lösung etwas trübe läuft, so ist dies ohne Belang. Die Mischung mit Kalk wird einige Zeit langsam, aber stetig gerührt und dann mehrere Stunden, event. über Nacht der Ruhe überlassen. Die klare Lösung ist das fertige Hydrosulfit und zeigt 13° Bé. Man bewahrt es nach dem Abziehen in zugestöpselten Glasballons auf. Es ist nicht rathsam, für mehr als 3—4 Tage Vorrath herzustellen und ist es vorzuziehen, sich frisches Hydrosulfit nach Bedarf zu bereiten.

Alles unnöthig starke Rühren, Umgiessen oder Bewegen der Flüssigkeit, welche, wie erwähnt, nicht offen stehen bleiben darf, ist zu vermeiden. Die Ausbeute ist etwa 70—75 l, für den Betrieb ist es rationeller, eine Filterpresse aufzustellen, wodurch man eine Ausbeute von 120—125 l erzielt. In diesem Falle wird die Kalkmilch direct in die Mischung von Bisulfit, Wasser und Zinkstaub eingetragen, nachdem diese (s. o) eine oder einige Stunden gestanden hat.

Dem fertigen Hydrosulfit setzt man zweckmässig 1 % Natronlauge von 25° Bé zu, wodurch es haltbarer wird.

Alle die angegebenen Verhältnisszahlen beziehen sich auf ein Hydrosulfit, welches entweder keine oder nur die angegebene geringe Menge Natronlauge enthält. Das Hydrosulfit des Handels enthält oft sehr beträchtliche Mengen Aetznatron; will man ein derartiges Präparat verwenden, so muss das Aetzkali bestimmt und beim Ansatz in Rechnung gebracht werden.

Verfahren zur Herstellung von concentrirtem Hydrosulfit.

In 100 l = 135 kg Bisulfit von 38—40° Bé werden langsam 13 kg Zinkstaub angeteigt mit 7 l Wasser unter stetigem aber langsamem Rühren eingetragen. Das Gemisch erwärmt sich stark und um die Temperatur nicht über 40° steigen zu lassen, gibt man nach Bedarf zugleich mit dem Zinkstaube zerschlagenes Eis oder kaltes Wasser zu. Man wird je nach der Jahreszeit 50—80 kg Eis brauchen; was an Eis weniger genommen wird, setzt man an Wasser hinzu, so dass das Volum nach beendigter Operation etwa 190 l beträgt Man nimmt die Darstellung am Besten in einem Holzgefässe vor, welches mit einem mechanischen, langsam laufenden Ruhrer versehen ist; hat man kaltes Wasser zur Verfügung, so kann man ein eisernes Gefäss mit Aussenkühlung anwenden. In diesem Falle wird statt Eis dem Bisulfit ein entsprechendes Quantum Wasser beigemischt, so dass das oben angegebene Volumen von circa 190 l resultirt.

Nach dem Eintragen von Zinkstaub und Eis wird 20 Minuten lang gerührt, worauf man etwa eine Stunde ruhen lässt. Nun fügt man unter langsamem Rühren 60 l Kalkmilch von 20 % hinzu, setzt das langsame Rühren noch 10—15 Minuten fort und lässt dann 2 Stunden stehen. Die Kalkmilch wird kalt zugefügt, wird also etwas früher bereitet. Das zweistündige Stehen ist zur vollständigen Ausfällung des Zinkes nöthig. Die mit Kalkmilch alkalisch gemachte Masse enthält ziemlich starken Bodensatz und wird durch die Filterpresse getrieben, aus welcher sie direct in Flaschen laufen kann oder man sammelt sie in einem verschlossenen Fasse und lässt über Nacht stehen. In dieser Zeit setzt sich noch ein geringer Niederschlag ab, von welchem man durch einen etwas höher eingeschlagenen Hahnen abzieht. Als Filtertuch benützt man baumwollenes sog. Segeltuch.

Das Hydrosulfit hält sich in verschlossenen Flaschen einige Wochen unverändert, es ist jedoch (s. o.) besser, es immer nur für 2 bis 3 Tage zu bereiten. Aus den angebenen Mengen von Materialien resultiren 220 kg Hydrosulfit von $16^1/_2$—17° Bé.

Werthbestimmung des Hydrosulfits.

Da das Hydrosulfit so leicht veränderlich ist, so ist es nothwendig, seinen Gehalt stets zu bestimmen, um eine genaue Controle der Fabrikation zu bestimmen. Es folgen hier die beiden von der B.A.S.F. angegebenen Verfahren, wovon das erstere keine absoluten, sondern nur relative Werthe angibt, fur die Ansprüche der Praxis aber genügt.

I. Man bereitet eine Lösung Safranin T extra, welche in 10 l Wasser 1 g Farbstoff enthält. Von dieser Lösung 1:10000 werden je 200 ccm abgemessen, alsdann werden 50 ccm des zu prüfenden Hydrosulfits in einen Literkolben pipettirt, der schon zu $^{5}/_{6}$ mit ausgekochtem Wasser gefüllt ist. Das Hydrosulfit läuft durch die eingetauchte Spitze der Pipette unter dem Niveau des Wassers ein, ohne mit der Luft in Beruhrung zu kommen. Man füllt zur Marke auf und schüttelt vorsichtig durch. Diese verdünnte Hydrosulfitlösung (50 ccm im l) wird in eine Burette eingefüllt, und es werden davon in einem ununterbrochenen Strahl soviel zu 200 ccm Safraninlösung 1:10000 zugefügt, bis die rothe Farbe vollständig verschwindet. Ein langsames Zutröpfeln der Hydrosulfitlosung — wie sonst bei Titrationen gebräuchlich — darf nicht stattfinden, ebenso ist ein Umschwenken der Safraninlosung unzulässig, weil hiedurch beständig eine Oxydation durch den Luftsauerstoff eintreten und das Resultat beeinträchtigt wurde. Durch einige Vorversuche, bei denen man ein bestimmtes Quantum Hydrosulfit rasch einfliessen lässt und die Mischung durch vorsichtiges Rühren mit einem Glasstabe bewerkstelligt, können die Grenzen nach oben und unten leicht ermittelt werden, worauf dann eine weitere Probe die endgiltige Zahl liefert. Von conc. Hydrosulfit braucht man nach der angegebenen Vorschrift circa 6 ccm, von einem verdünnten circa 9—10 ccm. Ein Hydrosulfit mit einer Verbrauchszahl von mehr als 12 ccm ist als schlecht zu bezeichnen.

II. Die Titration von Hydrosulfit geschieht mit einer Lösung von Indigosulfosäure.

Diese wird bereitet, indem man 1 g Indigo rein B.A.S.F. in Pulver mit 6 ccm Schwefelsäure-Monohydrat übergiesst, mit einem Glasstabe sorgfältig verrührt und 5—6 Stunden bei einer Temperatur von 40—50° stehen lässt. Alsdann giesst man dieselbe in Wasser und füllt genau zu 1 l auf, so dass man demnach eine 0,1 %ige Indigolosung erhält. Es steht nichts im Wege, auch eine 0,5 %ige Lösung zu benützen, um genauere Zahlen bei der Titration zu bekommen.

Die zu untersuchende Hydrosulfitlösung saugt man (nicht giessen) in eine kleine Bürette (oder in eine, in Zehntel-Cubiccentimeter eingetheilte Pipette) auf, deren Auslauf man zu diesem Zwecke mit einem Gummischlauch verlängert, den man nach der Füllung der Bürette wieder entfernt und lässt die Lösung in ein abgemessenes Volumen, z. B. 100 ccm. von obiger Indigolösung unter leichtem Umrühren mit einem Glasstabe so lange zufliessen, bis gerade die blaue Farbe der Indigolosung verschwindet und einer gelblich braunen Platz macht. Hat man z. B. 100 ccm Indigolösung zur Titration verwendet, so entsprechen die verbrauchten ccm Hydrosulfitlösung 0,1 g Indigo; multiplicirt man nun die Zahl der abgelesenen ccm mit 10000, so erhält man diejenige Menge Hydrosulfit, welche 1 kg Indigo (= 5 kg Indigo rein B.A.S.F. in Teig 20 %) zu seiner Küpung eben braucht.

Beim Verfahren zu Herstellung von concentrirtem Hydrosulfit erhält man eine Lösung, von der 0,8 ccm im Durchschnitt 100 ccm 0,1 %ige Indigolösung entfärben, nach dem Verfahren zur Herstellung von verdünntem Hydrosulfit eine solche, von welcher 1,7 ccm im Mittel 100 ccm. obiger Indigolösung entfärben.

Nach der ersten Vorschrift vermögen also 8 l, nach der letzteren dagegen 17 l gerade 1 kg Indigo rein B.A.S.F. in Pulver zu küpen.

Ist die Hydrosulfitlösung sehr concentrirt, so nimmt man am Besten 200—500 ccm Indigolösung, um genaue Zahlen zu bekommen; dann entsprechen die verbrauchten ccm natürlich 0,2—0,5 g Indigo. Schweflige Säure, Sulfite, Schwefelwasserstoff, Natronlauge bis zu 1 % wirken während der kurzen Dauer der Titration auf Indigolösung nicht ein. Stärkere alkalische Flüssigkeiten müssen erst annähernd neutralisirt werden. Die Flüssigkeit darf nach der Titration nicht alkalisch sein, sondern soll noch blaues Lakmuspapier schwach röthen oder schwach nach schwefliger Säure riechen.

Die Hydrosulfit-Natron-Küpe

mit Indigo rein B.A.S.F.

Die Hydrosulfit-Natron-Küpe eignet sich besonders zum Färben von Stückwaaren in der Continue-Küpe. Bei richtiger Behandlung ist die Hydrosulfit-Küpe die **billigste** und **beste** Küpenart,

1. weil bei ihr am wenigsten Indigo verloren geht. Beim Küpen geht erfahrungsgemäss von dem angewendeten Indigo verloren:

In der	Vitriol-Küpe	ca.	20—25 %
„ „	Zink-Kalk-Küpe	„	10 %
„ „	Hydrosulfit-Natron-Küpe .	„	1—2 %;

2. weil die Küpe satzfrei ist und die auf ihr gefärbten Stücke nicht gesäuert zu werden brauchen. Diese Vortheile zeigt die Hydrosulfit-Kalk-Küpe, die mancherorts auch für Baumwolle im Gebrauch ist, nicht.

Die geringen Mehrkosten für die Materialien, Bisulfit und Natronlauge, werden demnach reichlich durch obige Vortheile aufgewogen.

I. Ansatz der Stammküpe.

Für eine Färbeküpe von 5000 l.

In einem Fasse von ca.

500 l Inhalt gibt man zu
75 kg Indigo rein B.A.S.F. in Teig 20 % (oder 15 kg Indigo rein B.A.S.F. in Pulver, der vorher mit 60 l kochendem Wasser angeteigt worden ist)
40 l heisses Wasser und
90 l Natronlauge 25° Be,

erwärmt mit Dampf auf ca. 45° und lässt zugedeckt ½ Stunde stehen. Hieraus giesst man zunächst ca. 200—220 l concentrirtes[1] Hydrosulfit in das Fass, rührt um und hält die Temperatur auf 45°. Beim Eintauchen und Herausheben einer Glasplatte ersieht man an der Farbe und der Schnelligkeit des Vergrünens der anhängenden und abtropfenden Küpenflüssigkeit, wie die Lösung des Farbstoffes fortschreitet.

[1] Für die Stückfärberei ist concentrirtes Hydrosulfit am geeignetsten.

Um eine vollständige Lösung zu erreichen, gibt man in Pausen je 10—20 l, im Ganzen jedoch hochstens noch 50—80 l concentrirtes (oder 95 l verdünntes) Hydrosulfit zu. Die Küpe ist fertig, wenn sie von der Glasplatte gelb abläuft und zur Vergrünung ca. 25—30 Secunden bedarf.

Man beachte hiebei die Thatsache, dass zu scharf stehende Küpen (d. h. zu alkalische, sowie zu viel Hydrosulfit enthaltende und in Folge dessen sehr langsam vergrünende) keine tiefen Färbungen liefern, weil sie unter Umständen den Indigo von der Faser wieder abzulösen vermögen.

II. Ansatz der Färbeküpe.

Für eine 5000 l enthaltende Küpe.

In die ca. 5000 l fassende Roulettekupe bringt man zunächst ca. 4000 l Wasser von ca. 20° (nöthigenfalls bringt man in der Küpe ein Dampfrohr an, um im Winter das Wasser zu erwärmen). Hiezu gibt man 8—10 l Hydrosulfit, rührt um und lässt über Nacht ruhig stehen. Am nächsten Morgen giesst man die vorher bereitete, z. B. 75 kg Indigo rein B.A.S.F. in Teig 20 % enthaltende Stammküpe in die Rouletteküpe, und zwar zweckmässig so, dass man sie durch ein tief in das Wasser der Rouletteküpe eintauchendes Trichterrohr auf deren Boden fliessen lässt. Man ruhrt leicht um, lässt einige Zeit die Küpe ruhen und kann nun mit dem Färben beginnen.

Fur den laufenden Betrieb bereitet man sich vorräthige Stammküpe und setzt von dieser nach Bedarf der Färbeküpe zu.

Den Stand der Kupe erkennt man an der Art des Vergrünens des Stoffes. Dieser soll gelbgrün aus der Flotte kommen und bei Doppelküpen vollständig vergrünt sein, bevor er zum nächsten Mal in die Flotte eingeht.

Die Vergrunungsbahn wählt man zweckmässig etwas höher als bei der Zinkküpe, z. B. 3,5—3,8 m hoch, weil die Vergrünung langsamer als bei der Zink-Kalk-Kupe vor sich geht.[1] Wenn die Küpe nicht scharf genug steht, so werden ihr ca. 20—30 l Hydrosulfit zugefugt.

Je länger auf der Küpe gefärbt wird, um so grösser wird ihr Gehalt an Salzen durch das fortgesetzte Zugeben von Stammküpe. Ihr Eigengewicht steigt von $^1/_2$° Bé auf etwa 10° Bé und sie färbt in diesem Zustande etwas streifig. Man lässt deshalb zur Reinigung der Färbeküpe eine Anzahl Stücke ungenetzt hindurchlaufen, und ersetzt die verloren gegangene Flüssigkeit durch reines Wasser.

Es ist überhaupt empfehlenswerth, mit dünner Waare trocken einzugehen; der Stoff benetzt sich leicht und gleichmässig, auch sollen die Küpen nach dem ersten Umgang in der Flotte oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit ein Quetschwalzenpaar haben, durch welches die vollkommene Befeuchtung des Stoffes bewerkstelligt wird.

Koper, Cretonnes, Satins, Flanelle und derartige Gewebe lassen sich auf diese Art vortrefflich färben, nur bei schweren Stoffen ist eine vorherige Benetzung nöthig.

[1] S. Haubold's Küpe S. 172.

Die in der Hydrosulfitküpe gefärbte Waare **wird nicht gesäuert**, sondern in einer Waschvorrichtung mit reinem Wasser gewaschen. Der dabei abfallende Indigo wird zweckmässig auf eine geeignete Weise gesammelt und wieder verwendet.

Für die Verwendung in der Hydrosulfitküpe bedarf Indigo rein B.A.S.F. in Pulver keiner vorbereitenden Mahlung; es genügt, das feine Pulver mit heissem Wasser zu einem Teige anzurühren.

Das Färben der Baumwolle
in der Bisulfit-Zinkstaub-Kalk-Küpe mit Indigo rein B.A.S.F.

Die Hydrosulfitküpe kann noch auf eine andere Weise angesetzt werden. Man verwendet nicht fertiges Hydrosulfit, sondern fügt das Reactionsgemisch Bisulfit-Zinkstaub, so wie es ist, zu angeteigtem Indigo, dem vorher eine genügende Menge Kalk zugesetzt wurde.

Auf diese Art kann man die Küpe sehr rasch ansetzen und das Hydrosulfit braucht nicht mit einer besonderen Einrichtung dargestellt werden. Dagegen besteht der Nachtheil, dass die Küpe nicht satzfrei ist und **die Waare wegen des Kalkgehalts gesäuert werden muss.**

Die Ausnützung des Indigos ist bei diesem Ansatz eine weniger gute als bei der reinen Hydrosulfitküpe. Je länger die Stammküpe steht, desto mehr Indigo wird zerstört und geht für die Färbung verloren. Als Ursache des Indigoverlustes ist der Zinkstaub zu betrachten, dessen Einwirkung auf Indigo in allen Fällen eine mehr oder minder schädliche ist.

Durch eine Versuchsreihe wurden folgende Verluste (bestimmt in der fertigen Färbeküpe) festgestellt:

1. Nach	2	stündigem	Stehen	der	Stammküpe	Verlust	5,6 %
2. „	18	„	„	„	„	„	19 %
3. „	36	„	„	„	„	„	22,15 %
4. „	84	„	„	„	„	„	29,8 %.

Hieraus ergibt sich von selber die Folgerung, dass man die Stammküpe nicht unnöthig lange stehen lassen, sondern vielmehr dieselbe möglichst immer frisch bereiten soll.

Ansatz der Stammküpe.

10 kg Indigo rein in Teig 20 % B.A.S.F. werden gemischt mit
35 l Kalkmilch 20 % = 6 kg gebranntem Kalk; dazu gibt man
10 l Bisulfit 32° Bé, in welches man
1 kg Zinkstaub langsam einrührt.

Man lässt die Bisulfit-Zinkstaub-Mischung unter vorsichtigem Rühren etwa 1/4 Stunde stehen, bis die Masse, die sich erhitzt, hellgrau geworden ist, mischt dann erst mit dem Indigo und Kalk und füllt mit Wasser von ungefähr 75° auf ca. 90 l auf.

Diese Stammküpe gibt man nach vollendeter Reduction in eine Färbeflotte von 1000 l, die nicht vorgeschärft zu werden braucht. Nach

einigen Stunden der Ruhe kann mit dem Färben begonnen werden. Sobald die Flotte in Folge des Arbeitens grünlich geworden ist, sich also nicht mehr im richtigen Reductionszustand befindet, schärft man mit:

1—2 l Bisulfit 32° Bé, gemischt mit
100—200 g Zinkstaub; dazu setzt man nach etwa $^1/_4$ Stunde
$^1/_2$—1 l Kalkmilch 20 %.

Das Gemenge von Bisulfit-Zinkstaub und Kalk steht unter vorsichtigem Rühren etwa 10—15 Minuten, worauf es der Flotte zugesetzt wird, deren Wiederherstellung in kürzester Frist erfolgt. Stammküpe setzt man nach Bedarf zugleich mit einer genügenden Menge des eben erwähnten Reductionsmittels zu. Wenn die Küpe zu stark reducirt ist, sehen die Stücke gelb aus, während die richtige Farbe grünlich sein soll.

Diese Küpe liefert schöne feurige Nüancen. Zuweilen wendet man einen ähnlichen Ansatz an, der statt des Kalkes Natronlauge enthält; man nimmt dann statt 6 kg gebrannten Kalkes im Ansatz 10—12 l Lauge von 40° Bé. Eine solche Küpe ist indessen ebenfalls nicht satzfrei, da die verwendete Lauge zum Auflösen des Zinkniederschlages nicht genügt, auch wird die Flotte in Folge der Natronlauge und der gelösten Zinksalze rasch specifisch schwer und kann dadurch zu Unzuträglichkeiten bei der Färberei führen. Die Indigoverluste sind ähnliche wie bei dem Kalkansatz; sie beginnen mit etwa 5 % und steigen nach mehrtägigem Stehen der Stammküpe bis zu 30 %.

Aus dem bisher über die Küpen Gesagten ist zu entnehmen, dass die Aufmerksamkeit auf die Küpenverhältnisse ganz besonders nothwendig ist, und es sind Tausende und Abertausende in Folge der Vernachlässigung der erwähnten Thatsachen dadurch verloren gegangen, dass vielen Indigofärbern das Vorkommen der Verluste in den Stammküpen unbekannt war.

Die verbreitete Annahme, dass die Umwandlung des Indigos in Indigweiss und die Ueberführung dieses letzteren wieder zurück in den blauen Farbstoff quantitativ vor sich gehe, mit anderen Worten: dass man aus einer Küpe, die für den Ansatz verwendete Menge Indigo auch wieder heraus bekommen müsse, ist nicht zutreffend und kann bei Calculationen folgenschwere Täuschungen verursachen. Der Indigo ist ein complicirter Körper und die chemischen Vorgänge bei den einzelnen Methoden des Küpenansatzes sind nach Art und Stärke verschieden, werden also auch je nach den Bedingungen in verschiedenen Richtungen laufen.

Bei dem Küpen des Indigo werden durch den Reductionsprocess kleinere oder grössere Mengen des Farbstoffes nicht in Indigweiss, sondern in andere, für Zwecke der Färberei unbrauchbare Körper umgewandelt, es wird ein Theil des Indigos zerstört und der Umfang dieser Zerstörung, die einen absoluten Verlust bedeutet, wird durch die beim Küpenansatze verlaufenden chemischen Vorgänge bedingt.

Die Farbwerke Höchst[1] haben ein Verfahren ausgearbeitet, mit dessen Hülfe man tiefe Indigofärbungen in einem Zuge erzielen soll. Es hat sich nämlich bei den entsprechenden Versuchen ergeben, dass

[1] Lehne, 1901, S. 97.

das Indigweiss, welches sich in den bisher gebräuchlichen alkalischen Küpen als Natron- oder Kalksalz befindet, in freiem, also nicht an Natron- oder Kalk gebundenem Zustand eine bedeutend grössere Verwandtschaft zur Faser hat, als in seiner Verbindung mit oben genannten Basen. Ein Zusatz von Säure zu der Küpe würde also die Verwandtschaft zur Faser bedeutend erhöhen, wenn nicht das Indigweiss in saurer oder neutraler Küpe als unlösliche Substanz abgeschieden würde. Die genannten Farbwerke haben nun gefunden, dass ein Zusatz von Leim, Gelatine, Dextrin oder dergl. ein Ausfallen des Indigweiss in neutraler oder sogar saurer Küpe verhindert. Ist die Küpe mit einer dieser Substanzen beschickt, so liefert sie am besten mit schwefliger Säure oder Bisulfit sauer oder neutral gemacht, in einem Zuge volle, dabei wasch- und reibechte Färbungen, wie sie sonst nur in mehreren Zügen erhalten werden konnten. Das neue Verfahren eignet sich sowohl für die Färberei von Stück, Garn wie losem Material und dürfte vor allen Dingen für die Apparaten-Färberei grossen Werth haben.

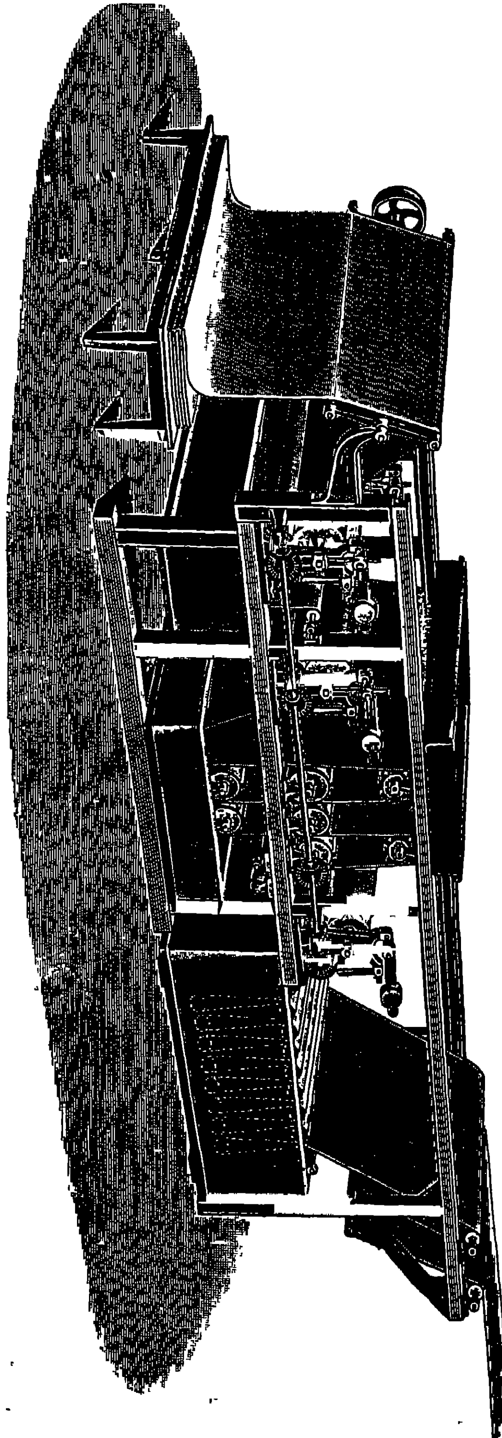
Behandlung der Stücke nach dem Färben.

Nach dem Färben in der Küpe bekommen alle mit Ausnahme der in der Hydrosulfit-Natronküpe gefärbten Stücke eine Passage durch Säure, um sie von Kalk u. a. zu befreien. Man verwendet je nach Art der angewendeten Küpe und der Dicke der Waare meist Schwefelsäure von $1^1/_2$—3^0 Bé bei 50^0, eine halbe Minute, hierauf wird gut gewaschen und getrocknet, worauf die Stücke zum Aetzdruck fertig sind. Eine für diesen Zweck vorzüglich geeignete Säure- und Breitwaschmachine, welche Emil Welter in Mülhausen i. E. construirt hat, ist aus der beigegebenen Zeichnung (S. 200) ersichtlich; sie besteht aus drei Abtheilungen: die erste für die Säure mit Kufe aus Pitch-pine und broncernem Rahmen und Leitrollen aus Holz mit broncernem Zapfen; die zweite ist die Waschabtheilung mit fünf durch Stirnräder getriebenen Schlägern, zwei Appelhaspeln und einem Speisebassin aus perforirtem verzinktem Blech.

Die dritte Abtheilung ist eine einfache Kufe aus Pitch-pine für ein eventl. leichtes Ammoniakbad. Am Ausgang einer jeden Abtheilung ist eine Quetschvorrichtung mit Hebelpression, die durch längliche Welle und Winkelräder getrieben wird. Vor der letzten Quetschvorrichtung ist ein Ausbreiter aus Eisen und am Ausgang ein mechanischer Faltenleger angebracht.

Die ersten Waschflüssigkeiten enthalten ziemlich viel Indigo, welcher leicht und vortheilhaft wieder zu gewinnen ist. Welch' grossen Werth eine besondere Aufmerksamkeit auf diesen Punkt besitzt, zeigt eine Arbeit von Dr. Fürth in Lehne's Färberzeitung 1900, S. 204, welcher bei Küpenführung mit 2 und 3 Zügen 13,7 %, bei 5 und 6 Zügen 19,4 % des angewandten künstlichen Indigo wiedergewonnen hat, ein Vortheil, welcher bei Beurtheilung des Preises gegenüber dem Pflanzenindigo sehr in Betracht zu ziehen ist.

In vielen Fabriken wird die gefärbte und gesäuerte Waare noch geseift; es mag dies für glatte Waare wohl von Vortheil sein, bei Aetzwaare halte ich ein Seifen für nicht absolut nöthig. Auch hiebei fällt wieder ein erkleckliches Quantum Indigo ab, welcher wieder gewonnen werden kann.



Welter's Säure- und Breitwaschmaschine.

Schliesslich bemerke ich noch, dass hellere oder dunklere Nüancen lediglich von der Zahl der Züge abhängen, welche man der Waare durch die Küpe gibt.

Es folgen nun Vorschriften aus der Praxis zum Aetzen des Indigos:

Aetzweiss PB.

1 kg Leiogomme
14 kg Verdickung
1200 g gelbes chromsaures Kali
16 kg Chromlösung 42° Bé.

Chromlösung 42° Bé.

10 kg doppelt chromsaures Kali löst man in
16 l Wasser und fügt nach und nach
11 kg Krystallsoda oder
4080 g Solvay-Soda gelöst in
6 l Wasser zu.

Aetzweiss J.

1200 g Stärke
3 l Traganthschleim à 62 g werden mit einer Mischung von
2 kg doppeltchromsaurem Kali
4 l Ammoniak und
3 l Wasser gekocht.

Aetzgelb J.

7 kg doppeltchromsaures Kali und
1860 g Solvay-Soda werden mit
6 l Wasser warm angerührt, bis die Neutralisation beendigt ist, und in
40 kg Chromgelbteig von 50% Trockengehalt eingerührt, schliesslich
18 l Albuminwasser à 700 g und
1 l Glycerin zugegeben.

Aetzgelb TP.

13 kg Chromgelb gepresst (G. Siegle & Co, Stuttgart)
2 kg Chromorange (von derselben Firma)
1 l Glycerin
8 l Chromlösung 42° Bé

werden 3/4 Stunden gekocht und nach dem Erkalten

5400 g Blutalbumin
1 l Salmiakgeist
1250 g Tournantöl vorsichtig zugesetzt.

Aetzroth Pb.

1 kg Glycerin
4 kg Chromlösung 42° Bé werden mit
10 kg Zinnober gekocht, kalt zugesetzt
400 g gelbes chromsaures Kali
4000 g trockenes Blutalbumin Ia
2000 g Traganthschleim (62 g pro l)
1000 g Tournantol
700 g Rothlack[1]
60 g Eosin gelöst in
2 l Wasser.

Aetzroth J.

In 10 l Verdickung für Aetzroth werden
10 kg Rothlack und
5 kg Chromorangelack eingerührt.

Verdickung für Aetzroth J.

In 10 l Traganthschleim à 50 g werden
$5^1/_2$ kg doppeltchromsaures Kali heiss aufgelösst, in der Wärme
4 l Ammoniak zugegeben und das Ganze nach dem Erkalten mit
10 l Eialbuminwasser à 1 kg gemischt.

Aetz-Chamois

erzeugt man auf dieselbe Weise auf Indigoblau, wenn man im oben angegebenen Aetzgelb J dieses durch Marsgelb Siegle (Bd. I, S. 154) mit Glycerin angeteigt, ersetzt. Ein gelblicheres Chamois ist das

Aetz-Chamois TP.

1 l Aetzgelb J wird mit
4 l Aetzweiss J gemischt.

Aetzbraun PB.

800 g Terra di Siena G (Siegle)
350 g Glycerin IIa
350 ccm Wasser werden gemischt, auf der Nassfarbenmühle gut gemahlen, hierauf
800 g Chromlösung 42° Bé und
2 l Albuminwasser à 500 g zugesetzt.

Aetz-Cachou.

3 l Aetzgelb J
$1^1/_2$ l Aetzroth J werden mit
250 g Stammfarbe für Grau gemischt.

[1] Derartige Rothlacke werden von den verschiedensten Farbenfabriken geliefert und bei den Mustern die betreffenden Fabriken genannt.

Aetz-Grau.

1 kg Russteig und
400 g Chromgrün in Teig (Vert Guignet) werden mit
5 l Blutalbumin à 700 g angerieben und eine Mischung von
750 g doppeltchromsaurem Kali und
100 g Solvay-Soda mit
1 l Wasser zugegeben.

Stammfarbe für Grau.

1700 g Russteig
200 g Ultramarinblau AJN Deschamps
200 ccm Wasser und
1 l Gummiwasser à 500 g werden gut angerieben.

Aetz-Rosa.

10 l Stärke-Traganthverdickung
1 kg Rhodamin S
$1^1/_2$ kg doppeltchromsaures Kali
3 l Wasser.

Aetz-Hellblau.

1 l Methylenblau F
150 g doppeltchromsaures Kali
300 ccm Wasser.

Methylenblau F.

In 7 l Verdickung für Methylenblau werden
$3^1/_2$ l Methylenblaulösung à 100 g eingerührt und schliesslich
1125 ccm Tannin-Glycerin (S. 43) langsam unter kräftigem Rühren zugegeben.

Verdickung für Methylenblau.

15 kg Stärke werden mit
36 l Wasser angerührt,
28 l Traganthschleim à 50 g und
10 l Essigsäure 6° Bé zugegeben, gekocht, in der Hitze
2 l Ricinusol und kalt eine Lösung von
1050 g Tannin und
700 g Weinsäure in
6 l Essigsäure 6° Bé und
2 l Wasser eingerührt.

In analoger Weise wie oben das Aetzgelb J, Aetzroth u. s. w. wird auch das

Aetzgrün

mit Grünlack hergestellt.

Beim Druck dieser Aetzfarben sind besonders bei leichter Waare dieselben Vorsichtsmassregeln zu beachten, wie bei Anilinschwarz.

Nach dem Druck gehen die Stücke in einem mit Blei ausgeschlagenen Rollständer 15 Secunden lang durch eine 55—65° heisse Lösung von

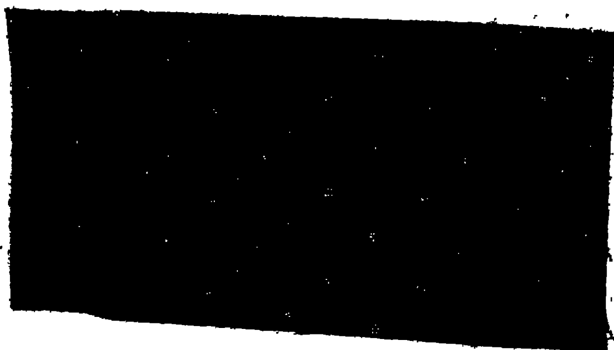
7 kg Oxalsäure
7 kg Schwefelsäure 66° Bé
180 l Wasser,

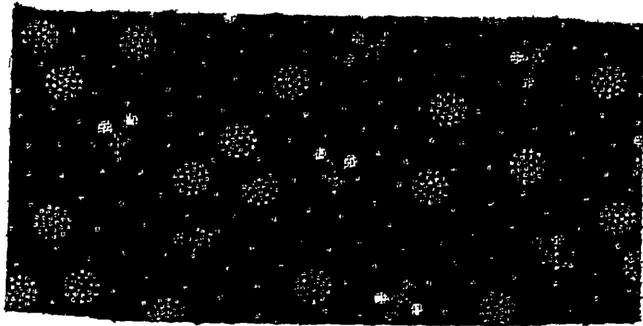
passiren dann sofort Spritzröhren und Quetschwerke unter Anwendung von möglichst viel Wasser, um durch gründliches Waschen jedes Abflecken der Aetzfarben zu vermeiden.

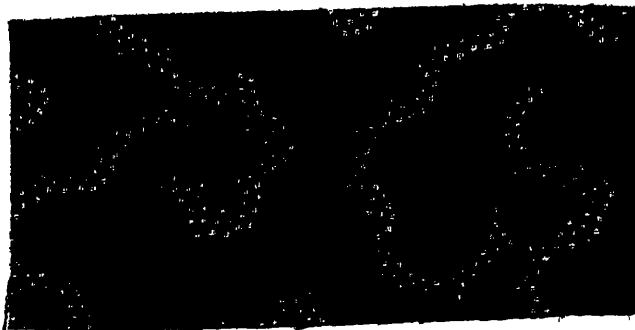
Die Badische Anilin- und Sodafabrik gibt ein stärkeres Bad an, nämlich ein Schwefelsäurebad von 7—8° Bé, das pro l etwa 50 g Oxalsäure enthält; die Temperatur soll nur 40—50° betragen, die Dauer des Durchzugs $^1/_2$—2 Minuten.

Die Chromsäuremethode (eine Modification des Thomson'schen Verfahrens von Camille Koechlin) ist das am meisten angewendete Aetzverfahren. Es beruht auf der oxydirenden Wirkung der Chromsäure, welche durch Schwefelsäure frei geworden den Indigo zerstört. Die Oxalsäure reducirt überschüssige Chromsäure und verhindert dadurch deren schädliche Einwirkung auf das Blau. Zu demselben Zweck sind noch verschiedene andere Zusätze, wie Stärke, Melasse, Alkohol, Leiogomme u. a. vorgeschlagen worden, von denen sich Leiogomme am besten bewährt hat.

Es sind bei dem Verfahren verschiedene Vorsichtsmassregeln zu beobachten: Die Stücke müssen nach dem Druck möglichst vor der Einwirkung des Lichtes geschützt werden, beim Druck selbst sollen, wie schon bemerkt, die Stücke nicht auf den Platten der Trockenmansarden stehen bleiben und auf die Passage durch das Säurebad ist besondere Sorgfalt zu verwenden. Die Geschwindigkeit des Durchlaufens der Waare, sowie die Temperatur muss der Colorist in der Praxis selbst zu bestimmen suchen, denn selbstverständlich wird dunkles Indigoblau eine stärkere Aetzfarbe, ein heisseres Bad und längere Zeitdauer der Passage brauchen, als ein Hellblau. Nach dem Chromsäure-Verfahren sind die nachfolgenden Muster mit dem „**Indigo rein**" der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik hergestellt:

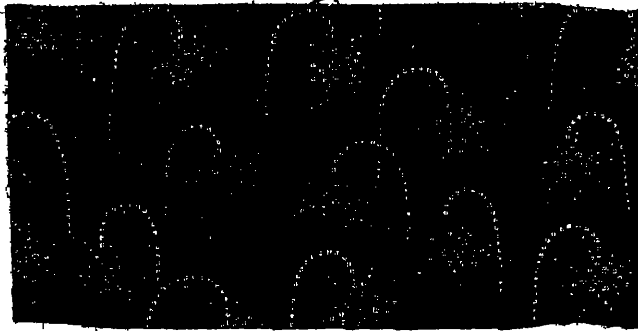


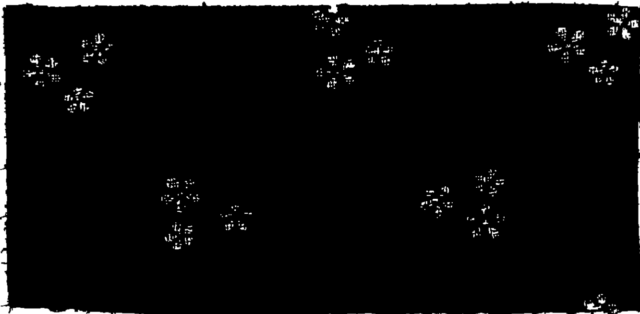




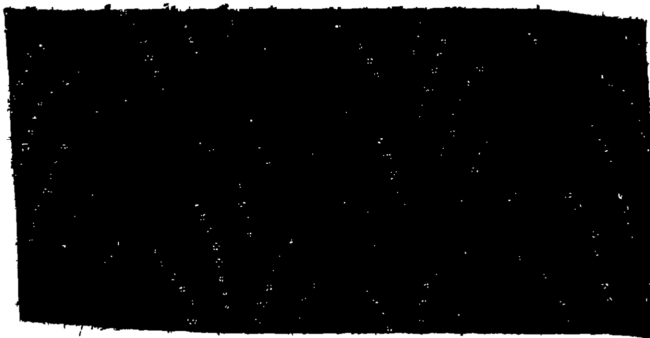


Rothlacke von Wacker & Schmitt, Mülhausen i. E.

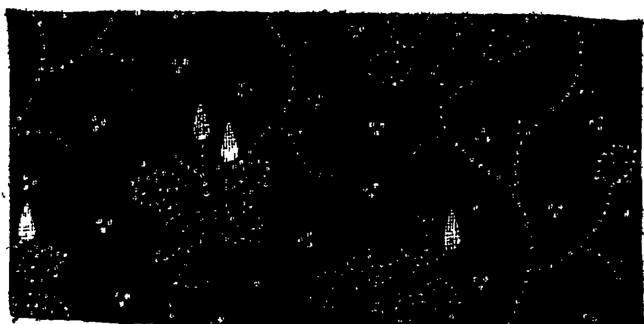




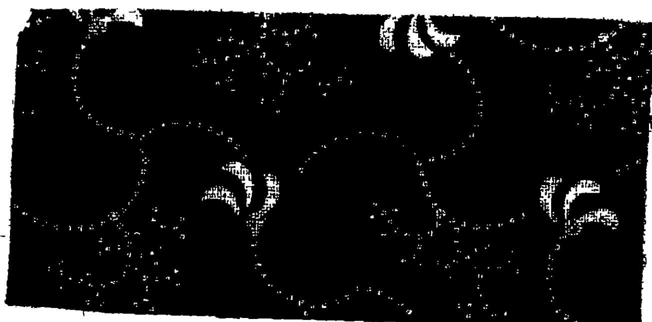
Nachstehende Muster sind mit Lacken von G. Siegle & Co, G. m. b. H., in Stuttgart, auf dieselbe Weise hergestellt.



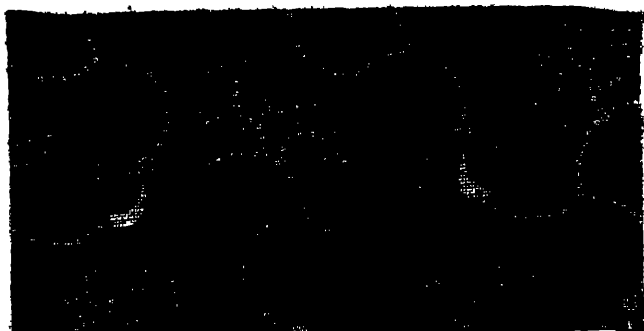
Roth 5400, Gelb S.



Gelb 4b, Aetzrosa.

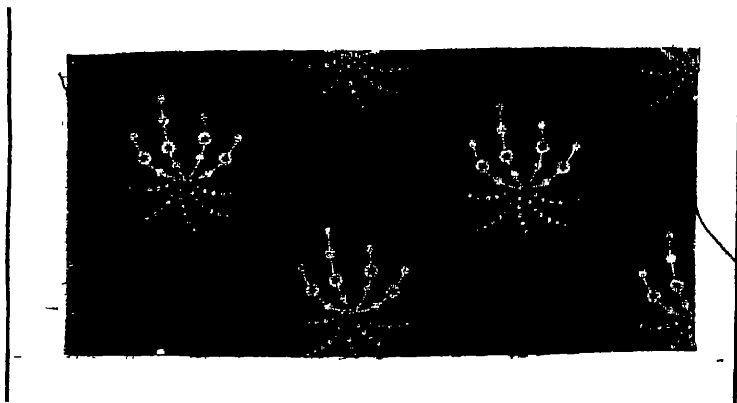


Roth 5400, Gelb S.



Roth 0, Grün, Gelb S.

Bekanntlich verhindern alkalische Körper die Bildung des Anilinschwarz, wie wir später bei diesem sehen werden; dies ermöglicht die Herstellung eines hübschen Artikels, den wir nachstehend bemustern.



Man druckt auf das Blau eines der oben beschriebenen Aetzgelb, welchem man pro 1 l 100 g essigsaures Natron zugefugt hat. Dann wird mit Anilinschwarz überdruckt, oxydirt, durch den Ammoniakkasten gezogen, worauf die Waare das Oxalsäure-Schwefelsäurebad erhält; nach gründlichem Waschen wird geseift, wieder gewaschen und getrocknet.

Vielfach ist versucht worden, den Indigo-Artikel dadurch billiger zu machen, dass man der Waare vor dem Färben einen Untergrund mit billigeren künstlichen Färbstoffen gibt. Für glatte Waare gibt es verschiedene recht gut geeignete Farbstoffe, anders ist es jedoch bei Stucken, welche g e ä t z t werden sollen.

Die Ersten, welche ein brauchbares Verfahren brachten, waren die Farbwerke vorm. L. Durand Huguenin & Co in Basel. Es ist das von Horace Koechlin. Da dasselbe nur noch wenig angewendet wird, so bringe ich nur das von der Firma angegebene verbesserte Verfahren der gemischten Küpe: (Nach Privatmittheilungen von Storck soll sich das Verfahren nicht bewährt haben.)

In einem hölzernen Gefässe mischt man

10 kg Indigo mit
33 l heissem Wasser,

lässt 24 Stunden stehen und fügt sodann hinzu

1 l kaustische Soda von 38 ° Bé.

Nachdem man 1 Stunde gerührt hat, gibt man das Ganze in die Indigomühle und setzt

$3^{8}/_{10}$ kg Indophenol hinzu;

nun wird 24 Stunden gemahlen.

Die gut gemahlene Farbmischung dient zum Ansatz der nachstehenden Küpe:

Indigo-Indophenolküpe.

50 kg Indigo und
15—18 kg Indophenol (je nach der Qualität des Indigo)
200 l Wasser werden in einer Indigomühle wie üblich gemahlen. Die Masse dient für 20 Kupen von ungefähr 700 l Inhalt.

Die obige Mischung von Indigo und Indophenol im Verhältniss
10 kg Indigo und
$3\,^{3}/_{10}$ kg Indophenol werden in einem Gefässe mit
48 l Natriumbisulfit
50 l Wasser mit
9 kg Zinkstaub (genetzt mit warmem Wasser) versetzt.

Nachdem man das Ganze während 1 Stunde gerührt hat, fügt man
30 l kaustische Soda von 38° Bé
hinzu und füllt mit Wasser auf 500 l auf, worauf man während wenigstens 24 Stunden unter öfterem Umrühren stehen lässt.

Mit diesem doppelten Ansatz wird die Küpe angesetzt, so dass darin
20 kg trockener Indigo und
$6\,^{6}/_{10}$ kg Indophenol
enthalten sind, worauf mit Wasser auf ca. 6000 l gebracht wird. Bevor man jedoch diesen Küpenansatz in die Färbe-Küpe gibt, fügt man noch das

Hydrosulfit Z
zu, bestehend aus
$12\,^{1}/_{2}$ l Natriumbisulfit 40° Bé
50 l Wasser
2 kg Zinkstaub (mit Wasser angefeuchtet),
welchem man nach $^{1}/_{4}$ Stunde unter stetigem Umrühren 8 l kaustische Soda 38° Bé zusetzt.

Nachdem jetzt die nöthige Farbstoffmenge der Färbeküpe zugesetzt wurde, rührt man gut auf und lässt sodann einige Stunden stehen.

Hydrosulfit Z stellt man sich am besten in einem kleinen schmalen Holzbottich dar, gibt die Producte nach angegebenem Verhältnisse hinein, rührt während 1—2 Min. gut um, lässt während 10 Min. stehen und nimmt das Klare für die Färbeküpe, um dieselbe richtig einzustellen und zum Färben geeignet zu machen.

Färbe-Methode:

Man färbt hintereinander 30 Stück, speist dann die Küpe wieder mit 100—120 l vom obigen Küpenumsatz, welche Farbstoffmenge dem auf den Stücken fixirten Farbstoff entspricht, rührt gut durch und lässt während 1 Stunde stehen, worauf man wieder eine neue Quantität von 30 Stücken färben kann. Die Dauer der Passage währt 2 Minuten, das nachherige Verhängen an der Luft 5 Minuten.

Jedesmal, wenn die Küpe ein grünliches Aussehen bekommt, setzt man Hydrosulfit Z hinzu, was alle 2—3 Tage geschehen muss und gebraucht man dafür die Hälfte der obigen Proportionen des Hydrosulfit Z, eventuell je nach Bedarf die ganzen Verhältnisse.

Nachdem die Waare die Kupe verlassen hat, ist es nothwendig, sie durch ein schwaches Chrombad zu nehmen, denn dadurch wird eine gründliche Oxydation des Indophenol erreicht, ohne dem Indigo zu schaden.

Der Küpenansatz muss von Zeit zu Zeit gut umgerührt werden zwei- bis dreimal pro Tag, und zwar während 3 bis 4 Tagen, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbung angenommen hat, so dass ein darin eingetauchtes Stück Gewebe sich kanariengelb färbt. Erst jetzt schütte man den Ansatz A in die mit Wasser und Hydrosulfit vorbereitete Färbeküpe, rührt gut um, lässt es einen Tag stehen, worauf die Küpe zum Gebrauch fertig ist.

Im Falle die zu färbenden Gewebe nicht genugend die Flüssigkeit absorbiren, so dass durch die stete Zugabe des Kupen-Ansatzes ein Ueberlaufen der Kupe zu befurchten ist, kann man den Ueberschuss an Flüssigkeit in der Färbeküpe zum Ansetzen einer zweiten Kupe verwenden oder noch besser die Menge des zur Herstellung des Kupenansatzes dienenden Wassers um $^1/_5$—$^1/_4$ oder auch um $^1/_3$ reduciren.

Wenn man vor dem Eingang in die Küpe die Gewebe netzt, so zieht die Farbe besser auf und es genügen 2 bis 3 Passagen, um eine dunkle nette Farbe zu erhalten, wie solche kaum durch 4 bis 6 Passagen erhältlich ist, wenn man die Gewebe in trockenem Zustande in die Küpe einführt.

Druckverfahren für Aetzfarben auf Dunkelblau der gemischten Küpe von Indigo und Indophenol.

Wenn man nach der gewohnlichen Art manipulirt, so ist es nothwendig, die Verhältnisse des alkalischen Chrom-Mordants zu verstärken. Es wird folgende Zusammensetzung der Aetzfarben empfohlen:

Weiss.

$10^1/_2$ kg doppeltchromsaures Kali
30 l Stärkewasser (gebrannte Stärke)
$7^1/_2$ l Ammoniak $^{20}/_{21}{}^0$
3 kg Pfeifenerde.

Aetzroth.

5 kg Zinnoberersatz (Geranine von Durand Huguenin)
2 kg Zinnober
8 l Verdickung FA
400 g doppeltchromsaures Kali.

Aetzgelb.

1 kg Chromgelb (gut ausgepresst)
1 l Verdickung F
1 l Albuminwasser à 1 kg
1 l Traganthschleim.

Verdickung FA.

5 l Traganthschleim à 150 g
2500 g doppeltchromsaures Kali
1800 g Ammoniak
5 l Albuminwasser à 1 kg.

Verdickung F.

10 l Traganthschleim
5 kg doppeltchromsaures Kali
3600 g Ammoniak
10 l Albuminwasser.

Nach dem Druck passirt man während 2 Minuten in der Rollkufe bei 40° (für stärkere Aetzungen) oder bei 50—55° (für schwächere Aetzungen) ein Bad aus

100 l Wasser
$7^1/_2$ kg Schwefelsäure 66° Bé
$7^1/_2$ kg Oxalsäure,

dann wird gut gewaschen und getrocknet.

Wenn man mit den blauen Stücken vor dem Aetzen ein normales Seifenbad passirt, so kann man ohne Unannehmlichkeiten zu haben, sich der gebräuchlichen Verhältnisse des Chrom-Mordants bedienen und von obiger Vorschrift Abstand nehmen, während man zum Schlusse das Säure-Bad in bekannter Weise herstellt. Das darauf hervorgehende Weiss ist sehr rein.

In letzter Zeit brachten zum Zweck der Indigo-Ersparniss die Farbwerke Höchst das Melanogen-Blau, das sich besonders zu eignen scheint.

Das nachstehende Muster dieser Firma ist auf folgende Weise hergestellt:



Die Waare wurde zuerst auf dem Jigger in der $7^1/_2$fachen Wassermenge (bezogen auf das Stoffgewicht) 1 Stunde bei 70 bis 75° mit 2 %

Melanogenblau B unter Zusatz von 20 g kryst. Glaubersalz im Liter Färbebad ausgefärbt. Hierauf wurde die Waare gespült, auf einer mit Indigo bestellten Zinkstaub-Küpe in einem Zuge überfärbt und in der üblichen Weise abgesäuert. Für die Erzielung eines schönen rothstichigen Blau ist es von Wichtigkeit, dass die Waare beim Anfärben nicht mit Kupfer in Beruhrung kommt; die Jigger dürfen nicht mit kupfernen Leit- und Quetschwalzen und nicht mit kupfernen Dampfschlangen montirt sein, da sonst das Blau einen stark grünen Schein und eine schwärzliche Aufsicht erhält, die für den Artikel nicht gewünscht werden.

Das neue Verfahren bringt folgende Vortheile mit sich: Es wird eine beträchtliche Ersparniss an Indigo erzielt, die Arbeit auf der Küpe wird bedeutend abgekurzt, weil der Melanogenblau-Untergrund dem Indigo gegenüber als Beize wirkt und man in einem Zuge den gleichen Effect, wie sonst in drei Zügen erzielt. Die Echtheitseigenschaften des Blau sollen durch den Melanogenblau-Untergrund erhöht und die gleiche Schonheit der Grundfarbe und der Aetzfarben mit geringeren Kosten erreicht werden, als mit reinem Indigo. Ueber 2 % mit der Melanogenblau-Grundirung zu geben, ist nicht vortheilhaft, weil sonst der Character der Indigofarbe nicht erhalten bleibt.

Melanogenblau B[1] ist ein blauer Schwefelfarbstoff für Baumwolle mit ausgesprochenem Character eines Beizenfarbstoffes; wir werden darauf zuruckkommen.

Ein Verfahren, welches früher in England und im Elsass viel angewendet wurde und nach der Einführung des künstlichen Indigo wohl wieder Platz greifen dürfte, soll nachfolgend beschrieben werden:

Directer Aufdruck des reducirten Indigo auf unpräparirtes Gewebe.

Solidblau.

Wir werden weiter unten beim Storck'schen Verfahren die Bereitung von Indigoniederschlag beschreiben, beim Solidblau ist es nothwendig, denselben erst auszupressen

Solidblau I:

3 kg ausgepresster Indigoniederschlag (S. 217)
2 kg Gummiwasser für Blau
2 kg Gummiwasser à 1 kg per l.

Gummiwasser für Blau:

18 kg Eisenchlorür von 30° Bé
15 kg Senegalgummi.

Für Coupüren verwendet man eine Mischung von 2 kg Gummiwasser für Blau mit 6 kg Gummiwasser à 500 g.

[1] Lehne, 1901, S 41.

Eisenchlorür.

Eisendrehspäne werden mit Salzsäure übergossen und die Lösung 1 bis 2 Tage durch Behandlung im Wasserbad gesättigt, hierauf wird filtrirt und die Lösung auf 30° Bé gestellt.

Ein etwas helleres Blau, welches zur Combination mit Solidblau I in zweifärbigen Mustern dient, ist das

Solidblau II.

1500 g Weizenstärke
1500 g dunkel gebrannte Stärke
6 l Eisenchlorür 30° Bé
10 l ausgepresster Indigoniederschlag

werden im Wasserbade gekocht und in der Kälte 75 g Zinnsalz zugesetzt.

Das Solidblau lässt sich sehr gut sowohl mit Anilinschwarz, als mit Modetönen combiniren.

Anilinschwarz SB.

10 l Verdickung A
1250 g Anilinsalz
120 g Anilinol
30 ccm Vanadinlosung { 10 g vanadinsaures Ammoniak, 100 g Salzsäure 22°, 1 l warmes Wasser.

Verdickung A.

10 l Wasser
1800 g Weizenstärke
1250 g dunkel gebrannte Stärke
150 g Lampenruss
500 g chlorsaures Natron

Mode SB.

14 kg Verdickung R
410 g Salzsäure
675 g Essigsäure
200 g Weinsäure
25 g Vanadinlosung von oben.

Verdickung R.

4 kg Weizenstärke
3 kg chlorsaures Natron
26 l Wasser
1400 g Mehl
1400 g dunkel gebrannte Stärke
400 g Indigocarmin
8 l Traganthschleim. Nach dem Kochen werden
4000 g Diamin
12 000 g Oel
10 l Essigsäure 6° zugesetzt.

Was nun die Behandlung der Stucke anbelangt, so werden die einfärbigen Blau am Tage des Druckes selbst durchgenommen.

Die mit Schwarz oder Mode combinirten werden in der Oxydationshänge bis zum andern Tage ohne Feuchtigkeit verhängt, worauf sie ebenso wie die einfärbigen Blau im Rollständer folgendes Bad erhalten:

Im ersten Kasten befinden sich

1500 l Wasser 20—25 ° R.
200 kg Aetzkalk;

dio Passage währt 1—1$^1/_2$ Minute, dann geht die Waare durch eine zweite kleinere Kufe, welche auf 700—800 l 5$^1/_2$ l Chlorkalk 6 ° enthält; hierauf lässt man die Stücke $^1/_2$ Stunde im fliessenden Wasser, damit sie nicht abflecken. Dann wird auf dem Haspel in Sshwefelsäure von 3 ° Bé gesäuert, dann wieder auf einer Färbekufe $^1/_2$ Stunde bei 45 ° geseift mit

4 l Oleinseife (siehe Band I)

auf 6 Stück à 60 m.

Dann werden sie gut gewaschen und getrocknet Falls das Weiss nicht ganz rein sein sollte, gibt man ein Trockenchlor von 0,25 ° Bé, wäscht, seift wie vorhin angegeben, wäscht wieder, trocknet und appretirt.

Dampf-Aetz-Artikel auf Indigo.

Die oxydirende Einwirkung der Chlorsäure, wie der Bromsäure oder beider gleichzeitig wird zum Aetzen des Indigos benützt und folgen hier verschiedene Vorschriften, welche sich in der Praxis vorzüglich bewährt haben·

Dampf-Weiss auf Indigo.

Dampf-Weiss stark fur Dunkelblau und für sehr feine Muster.

20 l Wasser
4500 g Stärke
12500 g chlorsaures Natron werden gekocht und lauwarm eine Lösung von
3120 g Ferrocyannatrium in
10 l kochendem Wasser zugesetzt, worauf kalt gerührt wird.

Zum Gebrauch setzt man auf 4 kg dieser Farbe 1 kg Weinsäureverdickung zu.

Weinsäureverdickung.

5 kg dunkelgebrannte Weizenstärke
10 kg Weinsäure
10 l Wasser.

Coupure für Dampf-Weiss.

6 kg Stärke
7 l Traganthschleim
43 l Wasser
200 g Weinsäure.

Dampf-Weiss-Stamm fur Hellindigo bis Dunkelindigo.

32 l Wasser
6 kg Stärke
2 l Traganthschleim
$12^1/_2$ kg chlorsaures Natron werden gekocht und lauwarm zugesetzt eine Lösung von
3120 g Forrocyannatrium in
10 l kochendem Wasser, worauf kalt geruhrt wird.

Zum Gebrauch setzt man auf $15^3/_4$ kg dieser Farbe 3 kg Weinsäureverdickung.

Man druckt mit der Walzendruckmaschine auf continuegefärbtes Blau.

Weiss-Stamm wird für Dunkelblau ohne Coupirung genommen und nur wenn das Weiss damit nicht genügend herauskommt, greift man zum Dampf-Weiss stark, welches sich nicht so gut drucken lässt, wie Weiss-Stamm.

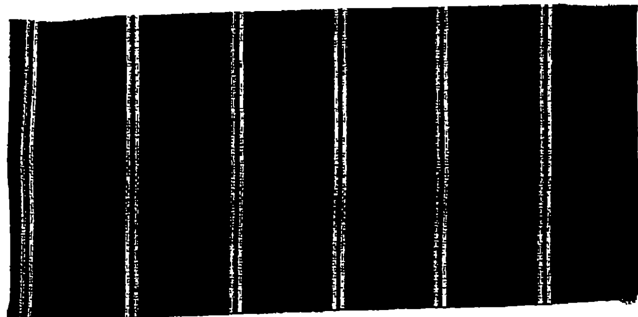
Für Mittel-Blau (schon ziemlich dunkel, etwa 350—400 g Indigo pro Stück von 48 qm) wird Weiss-Stamm $^2/_1$ gebraucht, fur hellere Nüancen $^3/_2$—$^1/_1$—$^1/_2$ je nach Bedarf.

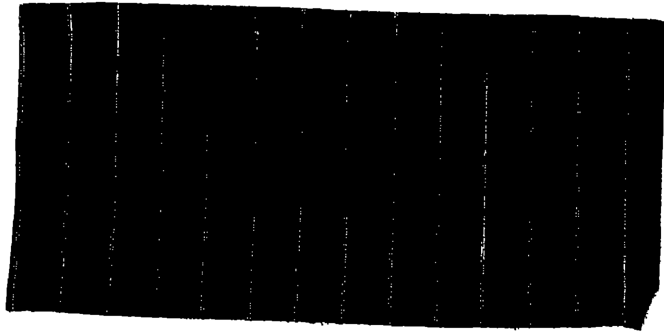
Es muss jedesmal die richtige Coupirung durch Versuche (handgrosse Proben, welche durch den Mather-Platt gelassen werden) herausgesucht werden, da das Resultat je nach der Beschaffenheit des Musters und der Intensität des Indigoblau sehr veränderlich ist. Mit etwas Praxis geht die Sache ganz ausgezeichnet vor sich.

Nach dem Druck wird die Waare 1 bis 2 Mal im Mather-Platt gedämpft bis erkannt wird, dass die Aetzung eine genügende ist. Dieses Dämpfen soll möglichst am Tage des Drucks geschehen, da bei längerem Liegen die ätzende Kraft sehr abnimmt.

Die Stücke werden nach dem Dämpfen auf einem Rollenkasten durch eine 50° heisse Lösung von 20—30 g Krystallsoda p. l. während 1 Minute durchgenommen, passiren einen zweiten mit Wasser gefüllten Kasten, werden noch ein zweites Mal gewaschen und getrocknet.

Auf solche Weise sind die nachstehenden Muster, welche ich der Firma Schlaepfer, Wenner & Co verdanke, hergestellt:





Die B.A.S.F. gibt folgende Vorschrift, welche gute Resultate liefern soll:

Dampf-Aetz-Weiss B.A.S.F.

In 1400 g Gummiwasser löst man
150 g chlorsaures Natron
50 g bromsaures Kali
15 g Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz)
225 g citronensaures Natron.

Nach dem Druck wird getrocknet, dann $^1/_4$ Stunde bei $^1/_4$ atm. gedämpft und gewaschen; für mittlere und helle Nüancen wird wie oben beschrieben coupirt. Auch Ferricyankalium kann in alkalischer Lösung mit Erfolg zum Aetzen des Indigo angewendet werden; für helle und mittlere Töne eignet sich folgendes

Dampf-Aetz-Weiss Fy.

200 g Ferricyankalium werden in
600 g Britishgum $^1/_1$ gelöst und hierauf
200 g Wasserglas von 40° Bé zugesetzt.

Nach dem Druck wird behandelt wie vorher.
Die Befestigung des

Indigo als Druck- und Dampffarbe

war stets mit technischen Schwierigkeiten verbunden und es hat viel Mühe und Arbeit gemacht, zu den heutigen Resultaten zu gelangen, welche, wie man bei der Beschreibung der verschiedenen Verfahren sieht, bei der Ausführung immer noch einer besondern Sorgfalt bedürfen. Grosse Aufmerksamkeit erfordert das Dämpfen. Die grosse Unbeständigkeit des Indigo dem Dampfe, besonders gespanntem Dampfe gegenüber, namentlich nach der Entdeckung des künstlichen Indigo durch Baeyer, trat bei vergleichenden Versuchen mit natürlichem Indigo zu Tage

Einer der ersten Versuche, den Indigo zu Dampfblau im Grossen zu verwenden, machte Storck schon Ende der 70er Jahre; trotzdem das Verfahren starke Anwendung im Grossen nie gefunden hat, soll es doch des theoretischen Interesses halber hier mitgetheilt werden:

Storck fällte Indigoweiss aus der Küpe und mischte dann das Präcipitat mit Gummiwasser und Rhodanammonium oder Rhodankalium, um eine vorzeitige Oxydation des Indigoweiss zu verhüten; ein ziemlich kräftiges Blau erhielt er aus

3 kg Indigo-Präcipitat
1500 g dünnem Gummiwasser
500 g Rhodankalium oder Rhodanammonium gelöst in $^1/_2$ l Wasser.

Durch Mischen mit Ultramarinblau stellte er sich hellere Nüancen dar und konnte so durch Combination mit Alizarinroth, Chromgelb und sonstigen Albuminfarben sehr hübsche Effecte erzielen. Den Indigoniederschlag stellt man sich nach folgendem Verfahren her:

9 kg Indigo (natürlicher) werden 2—3 Tage mit
$22^1/_2$ l Wasser gut gemahlen; dann mischt man
$37^1/_2$ kg Aetzkalk mit
160 l Wasser zu einer dünnen Milch und löst endlich
27 kg Eisenvitriol in
75 l Wasser;

man mischt alles unter gutem Umrühren, setzt dann 290 l kaltes Wasser zu, rührt 1—2 Tage ab und zu durch und überlässt das Ganze 12 Stunden der Ruhe; dann werden 30 l der klaren Flüssigkeit gefällt mit 750 g einer Mischung von gleichen Theilen Zinnsalz und Salzsäure, filtrirt und der Niederschlag durch Auspressen von 5 Theilen auf 4 gebracht.

Die Küpe wird dann wieder mit

3 kg Aetzkalk und
3 kg Eisenvitriol versetzt,

gut durchgerührt und wie früher

30 l klare Flüssigkeit mit
375 g der salzsauren Zinnsalzlösung

niedergeschlagen

Eines der besten Verfahren, den Indigo durch Dämpfen zu fixiren, war lange Zeit die

Methode von Schlieper & Baum (Glukose-Verfahren).

In den 40er Jahren wurde von Fritzsche eine Methode der Indigoanalyse vorgeschlagen, nach welcher der Indigo durch eine Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Alkalilauge reducirt wird.

Leese benutzte die von Fritzsche angegebene Reductions-Methode des Indigos durch Aufdrucken einer Mischung von Indigo, Traubenzucker, Kalk, Natronlauge und Gummiwasser und darauffolgendes Dämpfen 30—60 Secunden lang und Hängen an der Luft.

Prudhomme[1] setzte dieser Druckfarbe noch Glycerin zu.

[1] Dinglers Polytechnisches Journal, 229, 546.

Zürcher und Jeanmaire[1] haben Versuche unternommen, die aber praktisch erfolglos blieben, die Reduction des Indigos wurde durch Zinnoxydulhydrat und Alkalicarbonat beim Dämpfen bewirkt, gab aber im Kleinen und bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln gute Resultate. In der That bemerkte Jeanmaire die schädliche Rolle, welche der atmosphärische Sauerstoff bei der Dämpfoperation spielte. Letzterer oxydirte in Gegenwart von Alkali das Reductionsmittel, bevor dieses Zeit hatte, den Indigo anzugreifen.

Das Gelingen der Indigofixation erforderte also eine besondere Einrichtung der Dampfapparate, eine Frage, mit deren Studium jedoch jene Chemiker sich nicht abgaben.

J. Ribbert[2] liess später ein Verfahren patentiren. Das Princip des Verfahrens, im Grunde schon längst bekannt, besteht im Drucken von Indigo und kaustischem Alkali auf mit Traubenzucker praparirtes Gewebe, verbunden mit nachherigem Dämpfen und Wiederoxydation des in die Faser gedrungenen Indigoweiss

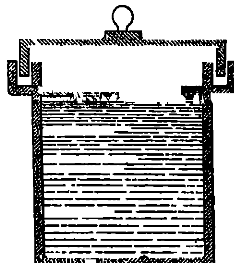
Das Verfahren war jedoch schon vorher von Schlieper und Baum in Elberfeld in vollkommener Weise im Grossen ausgeführt worden, wesshalb daher das Patent nachträglich annullirt wurde.

Was der Schlieper'schen Methode seinen Werth verleiht, ist der genaue Hinweis auf die Hauptpunkte der Operation, sie ist durch eine jahrelange, mit Erfolg gekronte Praxis bestätigt worden und umfasst die Erzeugung einer Reihe abgeleiteter hubscher Combinationen.

Die Einzelheiten des Schlieper-Baum'schen[3] mit natürlichem Indigo sind folgende Man mahlt wahrend 2 Tagen nachstehende Indigomischung:

25 kg Indigo
109 l Wasser
50 l Natronlauge 1,35 spec. Gew.
58,33 kg festes Aetznatron.

Der weichere Java-Indigo eignet sich hiezu besser und gibt beim Drucke vorzüglichere Resultate, wie die zwar an Indigotin reicheren, aber härteren bengalischen Sorten. Es ist darüber zu wachen, dass die durch die Auflösung des kaustischen Natrons hervorgerufene Temperatur-Erhöhung beim Mahlen 50° nicht ubersteigt



Die so erhaltene Paste hebt man in hermetrisch geschlossenen Gefässen auf, um die Bildung von kohlensaurem Natron durch den Einfluss der Luft zu verhüten; ein derartiges Gefäss ist in vorstehender Figur gezeichnet:

[1] Bulletin de Mulhouse 1876, S. 139.
[2] Dinglers Polytechnisches Journal, 245 267.
[3] Bulletin de Mulhouse, 1883, 585.

Die Druckfarben bestehen aus·

	Dunkelblau	Mittelblau	Hellblau
British Gum	3 kg	3 kg	3 kg
Maisstärke	1,5 kg	1,5 kg	1,5 kg
Wasser	3,75 kg	3,75 kg	3,75 kg
Natronlauge 1,35 spec. Gew.	16 kg	28 kg	40 kg
Indigomischung	30 kg	18 kg	6 kg

Dunkelblau enthält 55,5 g, Mittelblau 33,3 g, Hellblau 11,1 g Indigo in 1 kg Farbe.

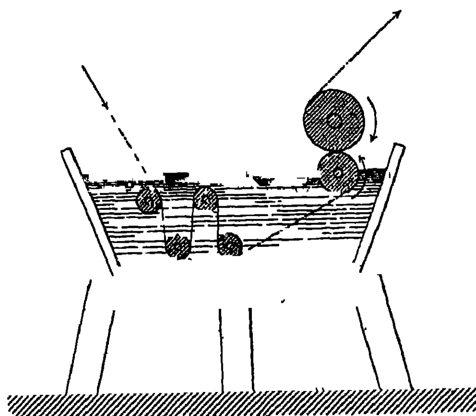
Der British Gum von Higgin, Lloyd u. Comp. in Manchester geliefert, ist $^{3}/_{8}$ gebrannte Maisstärke. Die Anwendung eines guten Verdickungsmittels ist von besonderer Wichtigkeit. Wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, eignet sich unter allen Stärkesorten die Maisstärke am besten für diese Farben, was der Entstehung von Aparatin unter der Einwirkung des Alkalis zuzuschreiben ist. Man mischt innig bis zur vollständigen Gleichmässigkeit der Masse British Gum, Maisstärke, sowie Wasser und fügt hiezu langsam, zuerst halbliterweise, dann literweise die Natronlauge unter fortwährendem gutem Umrühren. Diese Arbeit beansprucht eine Stunde, nach welcher Zeit man die Indigomischung zugibt und auf dem Wasserbade unter Rühren auf 55° erwärmt; dann lässt man rasch erkalten.

Die Farbe kann am folgenden Tage, wenn sie sich gelatineartig verdickt hat, zur Verwendung kommen. Ist sie lange Zeit der Kälte ausgesetzt gewesen oder sonst während Monaten nicht gebraucht worden, so soll sie vor dem Drucke leicht aufgewärmt werden.

Die Vorbereitung des Gewebes, auf welches diese Farbe gedruckt wird, geschieht durch Klotzen in einer Lösung von Traubenzucker und zwar mit

250 gr Traubenzucker in
1 l Wasser

(es resultirt eine Lösung von $7^{1}/_{2}$—8° Bé) auf der hier gezeichneten Foulardmaschine.



Bei der Fabrikation sind als wichtigste folgende Punkte in Betracht zu ziehen: Das in Traubenzucker präparirte Gewebe soll gut getrocknet werden, so dass der Traubenzucker moglichst wenig Wasser zurückhält. Die Farbe soll dick sein und leicht aufgedruckt werden, damit sie möglichst auf der Oberfläche des Zeuges bleibt, dass auf dem Stoffe sozusagen 2 Lagen vorhanden sind, die eine aus Glucose, die andere aus Indigofarbe bestehend Schnelles Trocknen muss dem Drucke folgen, was leicht auszuführen ist, da die Farbe wenig Wasser enthält. Doch soll zu starkes Trocknen, welches zu einem grünlichen Farbentone führen würde, vermieden werden und ist es vorzuziehen, noch etwas Feuchtigkeit im Gewebe zu belassen. Man trocknet mit 60—70° warmer Luft unter Anwendung Root'scher Gebläse. Von Wichtigkeit ist es, die Einwirkung des Traubenzuckers auf die Farbe nach dem Drucke zu verhindern; solche soll erst beim Dämpfen stattfinden. Dieses Drucken erfolgt auf der S. 222 gezeichneten Maschine. Vor der Druckmaschine H, an welcher die zum Drucken aufgerollte, mit Glucose präparirte Waare bei G eingehängt ist, steht ein Root'scher Ventilator, bei A wird der Dampf hineingetrieben, um nach dem Passiren der durch den bei J einströmenden Dampf erhitzten Röhren in den Trockenraum C zu gelangen, durch welchen die frisch gedruckte Waare geht. Aus diesem Trockenraum fällt die Waare in der in der Zeichnung bei D ersichtlichen Weise und geht über E in den Dampfkasten, worauf sie bei E_1 abgelegt wird Bei F ist ein Einlasshahn fur Dampf, um den Kasten stets mit der nothigen Feuchtigkeit zu versehen.

Unmittelbar auf den Druck folgt das Durchnehmen der Stucke während 15—20 Secunden[1] durch den eben beschriebenen continuirlichen Dampfkasten.

Diese Maschine ist nebenstehend im Durchschnitt gezeichnet:

Bei a ist ein Leinwanddach, welches an seinen beiden Kanten d mit Rinnen versehen ist, um Tropfflecken zu verhindern.

b sind die Walzen, über welche die Waare geht, die bei E ein- und bei E_1 austritt.

c ist ein Wasserbehälter, in welchen durch das Rohr F nach Belieben Dampf eingelassen werden kann, bei g sind Siebe angebracht, während der Boden e durchlochert ist, um ein Spritzen von Wasser an die Waare zu vermeiden.

Man braucht von Sauerstoff freien Dampf; die Luft, welche die Stücke mit sich bringen, kann bei dem starken, sich in dem kleinen Raume fortwährend erneuernden Dampfstrome nicht zur Wirkung kommen.

Der Ausfall des Dämpfens ist ganz besonders wichtig; Fehler, welche man begeht, sei es bei der Präparation, sei es beim Trocknen oder beim Dämpfen, rächen sich durch Verminderung des Endergebnisses um 50 bis 100 Procent.

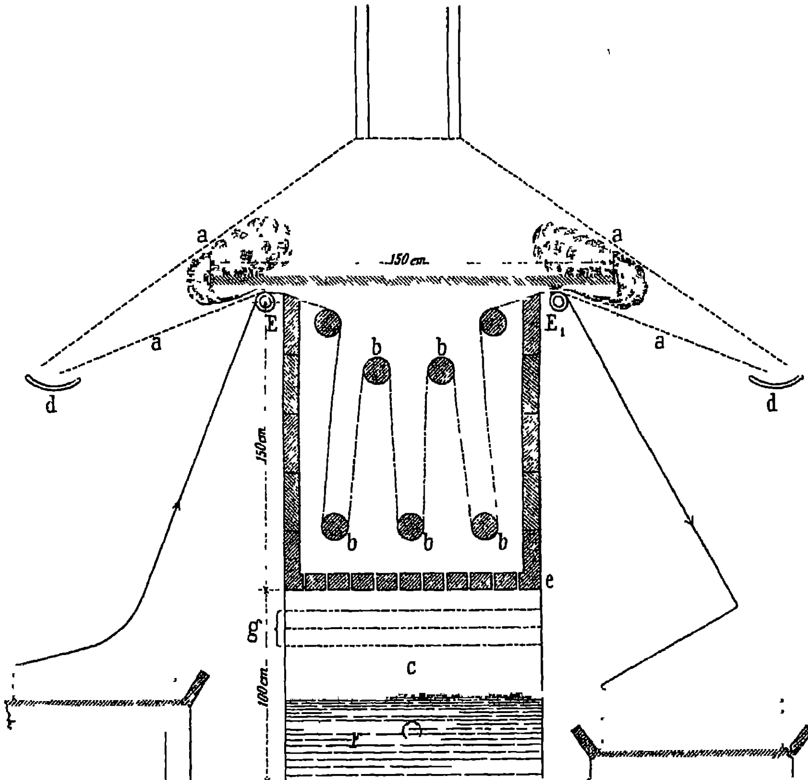
Beim Dämpfen bildet sich durch die reducirende Wirkung von Traubenzucker und Natronlauge aus dem Indigo das Indigweiss; der Sauerstoff der Luft wirkt diesem Processe entgegen und desshalb ist es nothwendig, das Dämpfen in einer moglichst luftfreien Atmosphäre vorzunehmen; ausserdem wird die Reduction des Indigos in einer sehr

[1] Die B. A. u S. F. schreibt 30—40" vor; s u.

feuchten Atmosphäre wesentlich erleichtert. Diese beiden Bedingungen werden durch den oben beschriebenen Dämpfapparat erfüllt.

Um die durch den Stoff mitgeführten geringen Mengen von Luft möglichst unschädlich zu machen, hält man die Dimensionen des Dämpfapparats möglichst klein; der Dampf wird so beständig erneuert und führt die mitgebrachte Luft rasch fort.

Vor dem Beginn des Dämpfens der Stücke lässt man den Dampf 1—2 Stunden durch den Apparat streichen, damit einerseits die Luft möglichst ausgetrieben, andererseits der Apparat gut vorgewärmt wird.



Die Waare wird dann 30—40 Secunden durch den Apparat gezogen; längere Dämpfdauer wirkt ungünstig. Die Farbe des Drucks soll gelblichbraun sein; grünlich olive Färbung deutet ungenügende Reduction des Indigo an.

Der Indigo befindet sich nun auf der Faser als Indigweiss; zur Entwicklung und gleichzeitigen Fixation desselben wird die Waare durch fliessendes Wasser gezogen, wobei der im Wasser gelöste Sauerstoff die Oxydation bewirkt. Es ist unbedingt nothwendig, im Anfang das Waschwasser stetig zu erneuern, also in fliessendem Wasser zu waschen, einerseits, weil sonst nicht die genügende Menge Sauerstoff zur Oxydation des Indigweiss vorhanden wäre, andererseits, weil sich bei ungenügenden und nicht erneuten Wassermengen aus dem Traubenzucker und der

Ventilator Roots

Heißluft-Trocken-Apparat.

Dampf-Platten für die Mitläufer

Transmission

Natronlauge mit geringen Mengen von abgelöstem Indigo eine schwache Kupe bildet, welche das Weiss des Stoffes mehr oder weniger blau anfärben würde. Zum Schlusse wird gut gespult, event. geseift.

Reserven unter Indigoblau.

Gefällter Schwefel liefert die einzige gute Schutzpappe unter dem durch den Glucoseprocess erzeugten Indigoblau.

Weissreserve 150 g Schwefel auf 1 l Verdickungsmittel reserviren das dunkelste Blau. Der Schwefel muss frei von Sand und Steinchen und fein gemahlen sein.

Rothes Blutlaugensalz möchte wohl ebenso gut da wirken, wo es sich nur um Weiss handelt. Die Reaction wird hiebei durch die schnelle Zerstorung, welche der Indigo in Gegenwart von Blutlaugensalz und Aetznatron erleidet, gestützt.

Gelbe Reserve

besteht aus

1 l Verdickung
200 g Cadmiumchlorid
150 g gefälltem Schwefel.

Die Reserve wird auf das mit Traubenzucker präparirte Gewebe aufgedruckt, die Indigofarbe daruber geklotzt oder gedruckt.

Das im aufgedruckten Indigo enthaltene Natron bildet hiebei Schwefelnatrium, welches das Cadmium sulfurirt und diese Darstellung erinnert an die von H. Schmid vorgeschlagene Erzeugung von Dampf-Cadmiumgelb durch Einwirkung von einem alkalisches Natriumarsenit bildenden Gemenge von essigsaurem Natron und arseniger Säure auf mit Schwefel gemischtes Cadmiumnitrat.

Rothreserve

1 l essigsaure Thonerde
10 g Zinnsalz
150 g gefällter Schwefel
800 g Dextrin.

Nach dem Ueberdruck der Indigofarbe wird zur Reducirung derselben gedämpft und sodann in der Kuhkothstande die Thonerde mit arsensaurem Natron und Salmiaksalz (Chlorammonium) fixirt.

Falls das Bad zu stark nach Ammoniak riecht, wird mit etwas Salzsäure neutralisirt. Enthält das Muster viel Roth neben wenig Blau, so kann die Thonerde auch mit Wasserglaslösung von $1^1/_2{}^0$ Bé und Kuhkoth befestigt werden. Dann wird gewaschen und in Alizarin ausgefärbt, wie weiter unten beschrieben ist.

Reserve für Mittelblau.

1 l Natronlauge 30° Bé
400 g Dextrin
100 g Maisstärke

werden miteinander gekocht und dann kalt gerührt. Man druckt hiemit auf das mit Traubenzucker geklotzte Gewebe, dämpft 15 Secunden, trocknet und klotzt mit dem Rouleau die Indigofarbe auf. Der Traubenzucker erleidet hiebei durch den Einfluss des Aetznatrons eine Zersetzung, so dass die Farbe sich nur theilweise, bis zu hellblau entwickeln kann Die Weiss-, Gelb-, Chamois- und Hellblau-Reserven lassen sich leicht erhalten; hingegen muss die Rothreserve, insofern man keine Einrichtung zur schnellen Entfernung des Natrons besitzt (zur Zerstorung gebildeten Natriumaluminates), durch ein Salmiakbad genommen werden. Auf Türkischroth gefärbtem oder in Turkischroth-Mordant gebeiztem Grunde lassen sich leicht Indigo-Aetzfarben anwenden und erhält man hiebei einige sehr hübsche Artikel.

Das Schlieper und Baum'sche Verfahren ist hauptsächlich zum Aufdruck von Indigoblau auf glattrothen, zumeist turkischrothen Grund bestimmt, wobei die Druckfarbe ätzend einwirkt. Man kann auch den Aufdruck auf mit Thonerde gebeizte Waare vornehmen, das Blau entwickeln und dann ausfärben; der blaue Farbton wird hier jedoch beeinträchtigt und wird daher das bessere Verfahren vorgezogen. Das gefärbte oder nicht gefärbte Gewebe wird mit Traubenzucker geklotzt und wie beschrieben mit Indigofarbe bedruckt, dann dämpft man, wäscht, oxydirt einige Minuten an der Luft, zieht durch Schwefelsäure von 8° Bé während 10—20 Secunden, wäscht, nimmt durch schwache Soda und wäscht wieder gut.

Die Herstellung des türkischrothen Grundes geschieht folgender Weise:

Das Gewebe wird zunächst mit Türkischrothol geklotzt, dann mit Thonerdebeize, welche folgendermassen bereitet wird

Man erwärmt 3 Stunden lang 40 kg trockenes Thonerdehydrat mit 64 l Natronlauge von 35° Bé und verdünnt hierauf mit Wasser auf 300 l. Dann neutralisirt man mit 8 l Salzsäure von 1,15 spec. Gew. und fügt Wasser bis zu einem Volumen von 620 l hinzu.

Zum Klotzen nimmt man von dieser Beize auf je 4 l Beize 1 l Wasser zur Verdünnung. Nach dem Klotzen passirt das Gewebe die Cylindertrockenmaschine, dann die Oxydirmaschine. Am folgenden Tage überlässt man das Gewebe sich selbst, worauf es in einer Rollenkufe gewaschen und während $1^1/_2$ Stunden durch ein lauwarmes Kreidebad genommen wird. Die Waare wird in Bundel gehäuft, nochmals 24 Stunden liegen gelassen, dann das Kreidebad wiederholt, gewaschen, nochmals liegen gelassen und schliesslich wiederum gewaschen, worauf zum Färben übergegangen werden kann. Das Färben geschieht im breiten Zustande in Rollenständern. Das Bad besteht für je 1 l Flussigkeit aus 0,75 g Alizarin 20 %iger Paste und 6 g Kalkwasser.

Die Flüssigkeitsmenge wird durch steten Zufluss von Kalkwasser und Alizarin immer auf gleicher Hohe gehalten Die Dauer des Färbens beträgt 3—$3^1/_2$ Minuten bei 90—95°. Dunkle Farben werden zweimal auf diese Weise gefärbt. Es folgt das Aviviren mit sogenannter saurer Seife, die man durch Verseifen von Ricinusöl mit Natronlauge und Neutralisiren der Hälfte der Natronlauge mit Salzsäure erhält. Es scheidet sich die sauere Seife als Emulsion ab und wird zum Foulardiren des

gefärbten Gewebes benutzt. Dann wird getrocknet und 1 Stunde gedämpft. Je nachdem das Roth für den Verkauf sein soll oder bedruckt wird, wird mit oder ohne Druck gedämpft; sodann wird einmal geseift, gewaschen und getrocknet. Für den

Druck mit Indigo rein

gibt die Bad. Anilin- u. Sodafabrik folgende Vorschriften:

Die Stärke der Traubenzuckerlosung richtet sich nach der Intensität der zu erzielenden Nüance, fur helle Töne genügt eine Lösung von 100 g Traubenzucker p 1; für mittlere Tone nimmt man eine solche von 150 g Traubenzucker p. l, während für dunkle Töne 200 g Traubenzucker p 1 erforderlich sind. Der präparirte Stoff wird bei 40—50° gut getrocknet.

Die Druckfarbe wird in der Art hergestellt, dass man zuerst das Verdickungsmittel (gebrannte Stärke, British Gum) mit kaltem Wasser gut anrührt, dann die Natronlauge zufügt, 1/4 Stunde auf 60—80° erwärmt und nach dem Abkühlen die Verdickung mit den erforderlichen Mengen Indigo rein 20%, zusammen mischt, zweckmässig lässt man die fertige Druckfarbe einige Tage stehen, weil dadurch der Indigo (durch die Wirkung der Natronlauge) noch feiner vertheilt wird. Die Druckfarbe wird durch das Stehen oft etwas zu dick, man erwärmt sie daher kurz vor dem Gebrauch, wodurch sie wieder dünnflüssiger wird.

Der Aufdruck des Indigo geschieht in üblicher Weise; das Trocknen soll bei gewöhnlicher Temperatur (nicht uber 30°) geschehen.

Zum Aufdruck dienen folgende Verdickungen:

Verdickung S.

320 g gebrannte Stärke oder British Gum werden mit
340 ccm Wasser angerührt, langsam
1 l Natronlauge von 45° Bé zugesetzt, 1/4 Stunde lang auf 60 bis 80° erwärmt und durch ein Metallsieb passirt.

Verdickung G.
(Für helle Farben.)

4 l Natronlauge von 45° Bé werden in
5 l Gummiwasser (Senegal-Gummi) à 1 kg vorsichtig und langsam unter gutem Rühren eingetragen. Man kühlt das Gefäss gut von aussen, so dass die Temperatur nicht über 25° steigt, denn wenn sich die Masse erwärmt, so wird das Gummi leicht klumpig und dadurch unbrauchbar.

Die Druckfarbe wird durch Einrühren der 20%igen Paste von Indigo rein in die kalte Verdickung hergestellt und zwar für

Dunkelblau A.

190 g Verdickung S
25 g Indigo rein B. A. S. F. 20%.

Mittelblau.

225 g Verdickung S
10 g Indigo rein B. A S F. 20%
25 ccm Wasser.

Hellblau.

225 g Verdickung G oder besser S
5 g Indigo rein B A. S F 20%.

Nach dem Druck wird bei gewohnlicher Temperatur getrocknet (nicht über 30°).

Gute Resultate gibt auch folgendes

Dunkelblau B.

80 g gebrannte Stärke werden mit
125 ccm Wasser angeteigt und
205 g Natronlauge von 45° Bé eingerührt, wobei sich die Masse von selbst genugend erwärmt, hiezu gibt man langsam unter stetigem Rühren 55 g Indigo rein B. A. S. F. 20 %, rührt eine Zeit lang gut durch und passirt durch ein feines Metallsieb.

Die Behandlung der Stucke ist dieselbe, wie beim Schlieper-Baumschen Verfahren beschrieben.

Der so beliebte, oben eingehend beschriebene Blau-Roth-Artikel ist mittelst Paranitranilin-Roth imitirt worden und werden wir unten darauf zurückkommen.

Weiter gibt die B. A. u. S F. noch ein Verfahren von

Indigoaufdruck ohne Glukose.

Unerlässlich fur das Gelingen des Verfahrens ist ein luftfreier Dämpfapparat (Autoclav). Zum Druck dient die folgende

Verdickung für Indigoblau OG.

160 g dunkel gebrannte Stärke werden mit
170 ccm Wasser angeteigt und langsam
500 g Natronlauge von 45° Bé zugegeben, hierauf ca. 15 Minuten bis auf 70° erwärmt, worauf man durch ein Sieb passirt.

Indigoblau OG.

In 850 g obiger Verdickung werden
20—150 g Indigo rein B. A. S F. 20% eingerührt und das Gemisch einige Minuten auf 40—50° erwärmt, damit die Masse genügend dünnflüssig wird; dann stellt man mit Wasser auf 1 kg.

Nach dem Druck wird bei 60° scharf getrocknet; man lässt zweckmässig die bedruckte Waare ca. 2 Stunden in dieser Temperatur, worauf die Stücke in trockene (am besten warme) Mitläufer eingeschlagen und ca. 1 Stunde bei ¼ atm. in luftfreiem, geschlossenem Apparat gedämpft werden. Hieranf wird in fliessendem Wasser gut gewaschen.

Ein Verfahren, Indigo ohne Traubenzucker-Präparation aufzudrucken, ist schon 1898 im französischen (erloschenen) Patent 278376 beschrieben worden. Ein solches Verfahren ist in einer neueren Patentanmeldung K. 18053 vom 1 Mai 1899 enthalten.[1]

Diese Art des Indigodrucks eignet sich auch zur Erzeugung von Buntätzartikeln auf basisch vorgefärbte Fonds. Man arbeitet folgendermassen: Man druckt auf die mit Tannin-Antimon fixirte Farbe folgende Aetzpaste.

240 g hell gebrannte Stärke
210 ccm Wasser
500 g Natronlauge von 40° Bé
50 g Indigo rein 20%

Es wird scharf getrocknet und im möglichst luftfreien Apparat $^1/_2$ Stunde ohne Druck gedämpft, worauf in fliessendem Wasser gespült wird. Dieses Verfahren eignet sich auch zur Herstellung des Schlieper-Baum'schen Blau-Roth-Artikels: Man färbt mit 7,5% Alizarin V_1 (B.A.S.F.) auf die später beschriebene Weise und druckt sodann mit 50 g Indigo rein p. 1 nach der obigen Vorschrift.

Auch Schwefelfarbstoffe lassen sich in dieser Art verwenden und zwar für sich allein oder in Combination mit Indigo oder auch mit Nitrosofarbstoffen, z. B. Dunkelgrün in Teig.

Einen weiteren sehr schönen Dampfartikel auf Hell-Indigo vorgefärbte Waare erhält man mittelst

Alizarinblau neben Weissbeize.

Man druckt Aetzweiss X $^2/_1$ neben Blau NJC $^3/_1$ auf ein Gewebe, welches 30 g Indigo rein pro Stück von 60 m erhalten hat.

Aetzweiss X.

2 kg Britishgum werden mit
1600 ccm Wasser und
1400 g Bromkalium kochend aufgelöst, kalt
4 kg bromsaure Magnesia, dann
552 g Weinsäure in Pulver
504 g Ammoniak und
6 g vanadinsaures Ammoniak eingerührt.

Man coupirt mit Britishgumwasser.

Bromsaure Magnesia 28°.

5137 g bromsaurer Baryt
3075 g schwefelsaure Magnesia
7625 g heisses Wasser.

Der bromsaure Baryt wird warm aufgelöst, kalt gerührt und darauf die schwefelsaure Magnesia zugesetzt. Man lässt absetzen und verwendet das Klare.

[1] Lehne, 1901, S 237.

Blau NJC.

3 l Verdickung P
1 l Wasser
750 g Alizarinblau S in Pulver
1 l Rhodannickel 10° Bé.

Rodannickel.

4 kg Nickelsulfat
16 l Wasser
4600 g Rhodanbarium

Verdickung P.

3 kg Stärke und
7 l Traganthschleim werden mit
15 l Wasser gekocht.

Nach dem Druck soll sofort gedämpft werden und zwar 20 Minuten ohne Druck, wobei Unterlagen verwendet werden müssen, welche mit 20 g Krystallsoda p. l präparirt sind. Dann wird durch Kreide passirt, wie gewöhnliche Dampfwaare, $^1/_2$ Stunde bei 35° mit 2 g p. l geseift, gewaschen und getrocknet.

Am 6 Januar 1898 liess sich Dr. W. Elbers in Hagen ein Verfahren patentiren, welches auf Baumwolle, Wolle und Seide blaugraue Töne von ganz besonderer Lichtechtheit liefert:

Elbers Indigo-Grau.

Das von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik übernommene Patent No. 101190 lautet u. a. wie folgt:

Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man Indigo in fein vertheiltem Zustande nach entsprechender Verdickung durch Drucken oder Klotzen auf die Baumwollfaser bringt und den Stoff sodann längere Zeit (1 bis 2 Stunden) bei hohem Druck (0,7 bis 1 Atm.) dämpft. Die erzielte Farbe ist ein schönes Blaugrau. Zur vollständigen Fixation ist ein längeres Dämpfen unerlässlich, dagegen ist es nicht unbedingt erforderlich, dass ein hoher Druck angewendet wird, nur muss man bei niedrigem Druck entsprechend länger dämpfen. Sehr vortheilhaft ist der Zusatz einer relativ grossen Menge vegetabilischen oder animalischen Oeles oder von Türkischrothöl, weil dadurch die Nüance des entstehenden Grau satter und gleichmässiger ausfällt.

Es scheint die Befestigung des Indigos in der Faser bei dem vorliegenden Verfahren auf einem Sublimationsvorgang zu beruhen, indem der Indigo, der zwar gewöhnlich erst bei 288° sublimirt, unter dem Einfluss des gespannten Dampfes (analog der Destillation schwerflüchtiger Substanzen mit gespanntem Dampf) während der Dämpfoperation zur Sublimation gebracht wird. Infolge der Capillarität und der Affinität der Faser zum Farbstoff wird die Sublimation nicht nach aussen (auf die Wandung des Dampfkastens u. s. w.), sondern in die tieferen Schichten des Gewebes geleitet, wobei die Function des Oeles in einer theilweise lösenden und dadurch vertheilenden Wirkung zu bestehen scheint.

Die Vorschrift, nach welcher gearbeitet wird, ist folgende·

I Für graue Drucktöne.

Die Farbe besteht aus:

100 g fein gemahlenem Indigo von 20 % bezw. raffinirtem Indigo oder künstlichem Indigo gleicher Stärke
900 g Stärke-Traganth-Verdickung.

Diese Farbe wird auf gebleichten Baumwollstoff gedruckt, sodann der Stoff bei 0,1 Atm. 3 bis 4 Stunden gedämpft, degummirt und geseift.

II Für graue Drucktöne von grösserer Fläche und für graue Färbungen.

Der zu bedruckende bezw. zu färbende Stoff wird mit

100 g fein gemahlenem Indigo von 20 % bezw. raffinirtem Indigo oder künstlichem Indigo gleicher Stärke
200 g Olivenöl oder Türkischrothol
700 g Traganth-Verdickung

oder mit

100 g fein gemahlenem Indigo von 20 % bezw. raffinirtem Indigo oder künstlichem Indigo gleicher Stärke
50 g Talg
850 g Traganth-Wasser bedruckt, resp. auf der Hotflue geklotzt, 2 Stunden bei 0,7 bis 1 Atm. gedämpft, degummirt und geseift.

Der Vortheil, den das neue Verfahren bietet, ist ein doppelter. Es gestattet zunächst die Indigodruckfarbe mit anderen Dampffarben zu combiniren, da das Dämpfen von längerer Dauer und mit höherem Druck, als das neue Verfahren es erfordert, einen Nachtheil für die meisten Dampffarben nicht in sich schliesst. Bisher war man zur Erzeugung grauer Nuancen in reichfarbigem Dampffarbengenre auf die Verwendung von Alizarinschwarz, Methylengrau, Blauholz und dergl. angewiesen. Keine der erwähnten Farben besitzt jedoch eine befriedigende Lichtechtheit, so dass graue Drucktöne auf solchen Stoffen, bei denen es auf die Lichtechtheit besonders ankommt, wie z. B. bei Möbelstoffen, nur beschränkte Verwendung finden konnten. Durch das neue Verfahren, welches graue Drucktöne von hervorragender Lichtechtheit liefert, wird diesem Uebelstand abgeholfen.

Ein weiterer grosser Vortheil ist der, dass das beim Drucken oder Klotzen erzielte Grau die Säureechtheit und Reactionsfähigkeit des Indigos besitzt. Man ist daher in den Stand gesetzt, die nach dem neuen Verfahren erzielten Töne nach den beim Indigo angewendeten Aetzverfahren (Chromsäure-Aetzverfahren) zu behandeln und dadurch die schönen Effecte des Indigoblaugenre auch auf grauen Gründen zu erzeugen, was bisher in dem Masse nicht möglich war.

Für Artikel, die besonders waschecht sein sollen, wird der Stoff nach dem Waschen nochmals 1—2 Stunden, am besten bei $^3/_4$—1 atm. Ueberdruck gedämpft, wodurch das Grau noch waschechter fixirt wird.

Die Druckfarbe für Indigograu kann allen anderen Tanninfarben oder Beizen- (Chrom-, Thonerde- u. a.) Farben zugesetzt werden; man kann daher das Grau in Mischungen mit diesen Farben verwenden. Die nachfolgenden Muster, welche ich dem Erfinder des Verfahrens verdanke, veranschaulichen die Anwendung desselben zu den verschiedenen prächtigen Combinationen:



Vorstehendes Muster zeigt Indigograu in zwei verschiedenen Nüancen neben Dampf-Anilinschwarz; gedruckt ist das

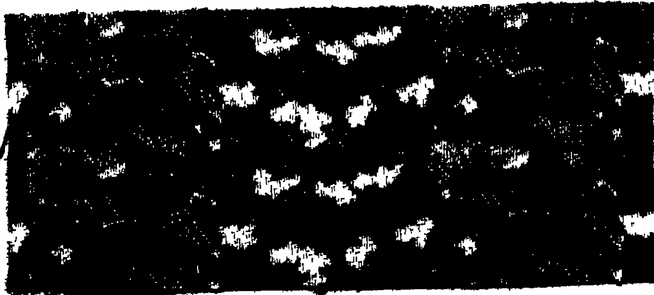
Dunkel-Indigograu

nach folgender Vorschrift:

200 g Indigo rein B. A. S. F. 20 %
100 g Olivenöl
700 g Verdickung.

Hellgrau.

20 g Indigo rein B. A. S. F. 20 %
20 g Olivenöl
960 g Verdickung.

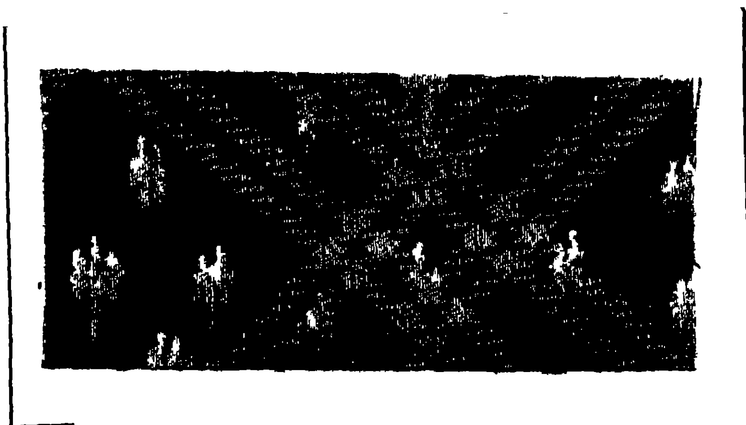


Umstehendes Muster zeigt Dampfschwarz, Dampf-Alizaringelb und Dampf-Cachou. Das Indiggrau ist folgendes:

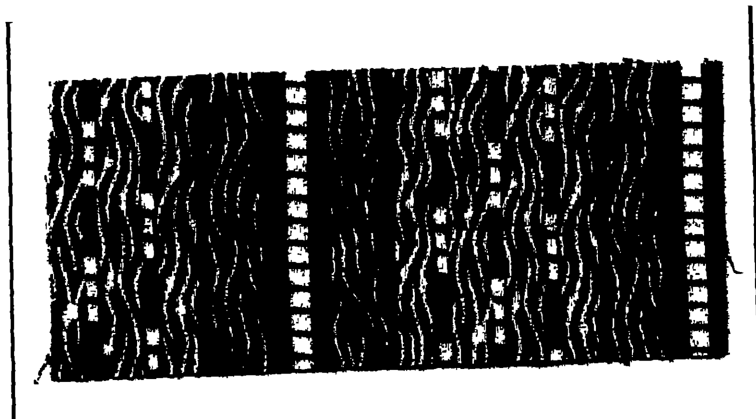
Indigograu mittel.

50 g Indigo rein B. A. S. F. 20 %
30 g Olivenöl
920 g Verdickung.

Die nachstehenden Muster zeigen die Verwendung des Indigograu neben Tanninfarben:



Das dunkle Grau enthält 100 g Indigo rein 20 %
50 g Olivenöl
850 g Verdickung, das helle wie beim zweiten Muster 20 g Indigo rein p. l.



Indigograu mit Dampfschwarz und Tannin-Violet.

Die Behandlung ist wie die der Tanninfarben, d. h. nach dem Dämpfen ein Antimonbad u. s. w.

Wie oben bemerkt wurde, ist der Schlieper-Baum'sche Blau-Rothartikel mittelst

Paranitranilin auf Indigo

erfolgreich imitirt worden und bringen wir nachstehend Vorschriften, welche sich in der Praxis vorzüglich bewährt haben.

Paranitranilin-Roth II auf Dunkel-Indigoblau.

{ 700 g Paranitranilin
{ 1 l kochendes Wasser
{ $1^1/_2$ l kaltes Wasser
{ 2000 g Salpetersäure 36° Bé vermischen und zusetzen
$2^1/_2$ l kaltes Wasser
2500 g Eis
375 g Natriumnitrit in Stücken
auf 10500 g mit Wasser stellen.

Zum Gebrauch mischt man

$3^1/_2$ kg obiger Diazobrühe
$7^1/_2$ kg Verdickung Pb und
200 g essigsaures Natron.

Verdickung Pb.

9 kg Stärke
18 l Traganthschleim
30 l Wasser
3 kg Essigsäure 7° (eisenfrei)
34 kg Bleizucker.

Präparation II.

6 kg Beta-Naphtol
$6^1/_2$ kg Natronlauge 40° Bé
800 g Brechweinstein
4 l Glycerin.
16 l Türkischrothöl
1 kg Syrup (Glucose) werden
auf 200 l gestellt

Die auf der Roulettekúpe Dunkelindigo gefärbte Waare wird auf der Hotflue mit Präparation II geklotzt, hierauf mit Paranitranilinroth II bedruckt, worauf sie folgende Passagen erhält:

1. Im Rollenkasten

100 l Wasser 90°
25 kg Solvaysoda
25 kg Glaubersalz, 1 Minute, ohne zu waschen.

2. In der Färbekufe für 8 Stück à 60 m in

800 l Wasser
4 kg schwefelsaure Thonerde
1 kg doppeltchromsaures Natron (und mehr) 1/2 Stunde bei 45°, worauf leicht gespult wird.

3. Eine zweite Behandlung in der Färbekufe wieder für 8 Stück à 60 m in

800 l Wasser
1 kg chromsaures Natron (und mehr) 1/2 Stunde bei 45°; dann wird breit gewaschen und breit ausgequetscht.

4 Aetzen, ohne vorher zu trocknen, wie oben beim Papp-Artikel S 181 bei Aetzgelb mit Hellblau beschrieben ist, aber bei einer Temperatur von 65°, dann wird gewaschen und getrocknet. Die Quantität des chromsauren Natrons, welche genommen werden muss, hängt ganz von der Menge des aufgedruckten Roth II ab und rechnet man für 1 kg dieser Farbe 230 g doppeltchromsaures Natron. Bei diesem Artikel ist vor allem darauf zu sehen, dass die bedruckten Stellen rein geätzt werden Das fertige Roth wird noch lebhafter, wenn man es durch ein Salzsäurebad von 4 g p. l durchnimmt

Diese Fabrikation erscheint etwas umständlich; hat man jedoch beständig angesetzte Rollenkufen für den Durchzug Soda-Glaubersalz und für das Aetzen und hat sich überhaupt für den Artikel ordentlich eingerichtet, so geht die Ausführung ohne die geringste Schwierigkeit und recht schnell von statten.

Der Versuch, neben Roth gleichzeitig Weiss zu erhalten, wurde mit folgender Farbe gemacht:

600 g Verdickung ST
400 ccm Wasser
500 g Bleizucker.

Verdickung ST.

9 kg Stärke
18 l Traganthschleim
30 l Wasser
3 l Essigsäure 7° Bé.

Erzielt wurde jedoch nur ein lichtes Chamois und es kann nicht gesagt werden, ob auf diesem Wege ein reines Weiss erreicht werden kann.

Die Bad. Anilin- & Sodafabrik gibt folgende Vorschriften für diesen Artikel:

Chromat-Nitrosaminroth-Aetze auf Mittelblau-Indigogrund.

Man klotzt zuerst den geküpten Stoff mit folgender Naphtollosung:

150 g Beta-Naphtol löst man in
150 g Natronlauge 38° Bé und
2000 g Wasser von ca. 50°, alsdann gibt man
500 g Türkischrothöl hinzu, filtrirt und stellt mit
7200 g kaltem Wasser auf 10 l ein.

Nach dem Klotzen wird getrocknet und mit folgender Aetzmasse bedruckt:

I. { 800 g Nitrosaminroth 25 % werden mit
2000 g kaltem Wasser verdünnt; hiezu rührt man
370 g Salzsäure 10° Bé ein und lässt 10 Minuten stehen, alsdann wird filtrirt und mit
330 g Wasser auf 3500 g gestellt.

Andererseits löst man

II. { 1000 g Bichromat in
5500 g Britishgum-Verdickung 50:100 und rührt Lösung I in Paste II ein.

Man druckt, trocknet und passirt breit durch folgende 80° heisse Säurelösung:

Säuremischung.

25 g Schwefelsäure 66° Bé }
25 g Oxalsäure } p. 1 Wasser.

Dann wird sehr gut gespült, leicht geseift und nochmals gespült.

Buntätzdruck auf Küpengrund,

hergestellt mittelst Nitrosaminroth ohne vorherige Naptholirung des Stoffes.

Druck-Vorschrift.

Auf den gekupten Stoff druckt man ein beliebiges Muster mit folgender Druckpaste auf:

150 g β-Nahptol werden in der Kälte mit
150 g Natronlauge 38° Bé und
8400 g Traganthschleim von 5 % behufs Lösung gut verrührt.

Hiezu fügt man

800 g Nitrosaminroth in Teig pat. nebst
500 g Türkischrothöl und rührt nochmals gut durch.

Nach dem Aufdruck wird bei ca. 50° getrocknet und dann sofort in dem gewünschten Muster mit Bichromat überdruckt.

Aetzfarbe.

1500 g doppeltchromsaures Natron werden in
5800 ccm heissem Wasser gelöst und
2700 g Britishgum eingerührt.

Nach dem Aufdruck wird getrocknet und nunmehr ein ca. 80° heisses Bad von

25 g	Schwefelsäure von 66° Bé	pro l Wasser
25 g	Oxalsäure	

passirt.

Man erhält an den Stellen, an denen Nitrosaminroth auf Indigoroth liegt und mit Bichromat überdruckt ist, Roth, an den Punkten, an welchen Bichromat direct auf Indigo sitzt, Weiss.

Diejenigen Stellen der Indigo-Färbung, an denen Nitrosaminroth nicht mit Bichromat überdruckt ist, werden je nach dem Grade der durch eine grössere oder geringere Zeitdauer bedingten, mehr oder minder vollständigen Entwicklung des Rothdruckes heller oder dunkler erscheinen und es wird demgemäss das Blau unter Umständen bis zu Blauschwarz resp. Braunschwarz getrieben.

Von der Nitrosamindruckfarbe wird nur das nöthige Quantum hergestellt und möglichst innerhalb 6 Stunden verwendet. Die Druckfarbe ist veränderlich und zersetzt sich unter zunehmender Rothfärbung, die Zersetzung wird durch Wärme und saure Dampfe beschleunigt.

Die Mengen- und Temperaturverhältnisse der angeführten Säurepassage sind für eine Dauer von $^1/_2$ Minute berechnet. Soll bei niederer Temperatur oder mit geringen Mengen Säure gearbeitet werden, so ist demgemäss eine entsprechend längere Dauer der Säurepassage vorzunehmen.

Buntätzdruck auf Küpengrund mittelst Zinnsalz.

Indigo kann auch mittelst Zinnsalz geätzt werden; hiefür dient folgende

Druck-Vorschrift.

80—250 g Farbstoff werden mit
400 g Weizenstärke
500 g Wasser
2000 g Türkischrothöl und
100 g Glycerin angeteigt und behufs Lösung des Farbstoffes einige Minuten auf ca. 70° erwärmt.

Hierauf gibt man

4700 g Zinnsalz und
2600 g essigsaures Natron kryst. zu und erwärmt weiter, bis die Druckmasse die nöthige Consistenz erreicht hat.

Das Gesammtgewicht der Verdickung soll nach dem Erkalten 10 kg betragen.

Nach dem Aufdrucken wird gut getrocknet und sofort 2 Stunden ohne Druck gedämpft. Hierauf lässt man die Waare ein Bad von 20 g Tannin p. l Wasser passiren, quetscht ab, behandelt einige Minuten in lauwarmer Lösung von 10 g Brechweinstein p. l Wasser und spült gut.

Die vorstehend angegebene Menge Zinnsalz und essigsaures Natron wird je nach der Intensität des Küpengrundes und der Arbeitsweise (Rouleaux- oder Handdruck) Verschiebung erleiden.

Die Zeitdauer des Dämpfens ist ebenfalls von obigen Factoren abhängig; schliesslich ist noch zu erwähnen, dass möglichst trockene Dampf am vortheilhaftesten wirkt.

Aetzen von Indigo mit gleichzeitiger Fixation von Thonerde zur Erzeugung von Alizarinroth auf Indigo.

4800 g Roth PP dick
1600 g Bromkalium
3180 g chlorsaure Thonerde 20° Bé
{ 5 g vanadinsaures Ammoniak
{ 250 ccm Wasser.

Die Leichtigkeit, mit welcher der Sauerstoff der chlorsauren Verbindung auf Bromkalium übergeht, um bromsaures Kali zu bilden, wir hier benützt.

Roth PP dick.

5 l essigsaure Thonerde 13°
1 l Essigsäure 7° und
6 l Wasser werden mit
3 kg Stärke und
200 g Weizenmehl gekocht und kalt gerührt.

Puce 10 zum Drucken neben Aetzroth auf Indigo.

20 l holzessigsaure Thonerde 10° Bé
10 l Wasser
10 l holzessigsaures Eisen 15°
3 l salpetersaures Zink 50°
2 l Quercitronextract 10°
4 1/2 kg Stärke und
450 g Mehl werden gekocht und kalt gerührt.

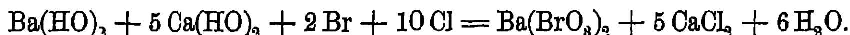
Man stellt auf folgende Weise die hiezu nothwendige

Chlorsaure Thonerde 20° Bé

her.

2776 g schwefelsaure Thonerde
8556 g Wasser
4000 g chlorsaurer Baryt.

Bromsaurer Baryt wird von Schering in Berlin bezogen. Er wird nach einem von Storck ausgearbeiteten Verfahren erzeugt, nach welchem man Chlorgas in Kalkmilch leitet, der man berechnete Mengen Baryt und Brom zugesetzt hat:



$$Ba(HO)_2 + 5\,Ca(HO)_2 + 2\,Br + 10\,Cl = Ba(BrO_3)_2 + 5\,CaCl_2 + 6\,H_2O.$$

Nach Sättigung der Lösung wird etwas erwärmt, worauf der bromsaure Baryt, der wenig löslich ist, sich beim Abkühlen krystallinisch absetzt. Er dient zur Herstellung der

bromsauren Thonerde von 29° Bé.

12920 g bromsaurer Baryt
6940 g schwefelsaure Thonerde
18470 g Wasser.

Auf Continue dunkel gefärbtes Indigoblau (350 g pro Stück von 60 m) wird gedruckt

Aetzroth XX.

5000 g Wasser
4500 g Britishgum
3800 g bromsaure Thonerde 29° Bé
1380 g Bromkalium
4 g vanadinsaures Ammoniak.

Eventl. Coupirungen werden mit Britishgumlösungen gemacht.

Nach dem Druck wird sofort gedämpft und zwar 20 Minuten ohne Druck, hierauf gekuhmistet, wie gewöhnliche Farbe-Alizarinroth (s. später), dann gefarbt für 10 Stück von 60 m mit circa

1000 g Alizarin 20 %
2000 g Türkischrothol bei 50—55°.

Nach dem Waschen und Trocknen wird wieder gedämpft und zwar $^1/_2$ Stunde bei einem Druck von 0,5 kg per qcm, dann $^1/_2$ Stunde in einem Bad von 400 g Oxalsäure in
800 l Wasser von 50° passirt,
worauf gewaschen und getrocknet wird.

Statt zu säuern, kann auch mit $2^1/_2$ g p. l bei 40° geseift werden.

Indigosalz T Kalle.

Wie bekannt hat das s. Z mit so grossen Erwartungen empfangene Propriolsäureblau die damals erhoffte Verbreitung und Anwendung nicht finden können. Dagegen hat das von der Firma Kalle & Co gebrachte Indigosalz T weite Verbreitung gefunden.[1]

Dasselbe wurde den Consumenten in den ersten Jahren in Form einer fast farblosen Paste geliefert, welche die Bisulfitverbindung des von Bayer & Drewsen[2] entdeckten Orthonitrophenylmilchsäuremethylketons enthielt. Die in Wasser leicht losliche Paste wird bei 35° flüssig und zersetzt sich bei 50° unter Abscheidung von freiem Keton.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit verdunnten Alkalien wird schon in der Kälte Indigo abgeschieden.

Die Haltbarkeit dieser Paste ist aber eine ziemlich begrenzte, da der Sauerstoff der Luft allmälig das Bisulfit zu Bisulfat oxydirt und dadurch die Abscheidung von freiem in Wasser unlöslichem Keton veranlasst. Kalle & Co haben deshalb dieses Product durch das unbegrenzt lange

[1] D. R. P. No. 73377, Amerikanisches Patent, Eugen Fischer & Jul. Oppermann No. 540427 u. a. Chem. Zeitung 1893—17—1069. Färberzeitung (Berlin) 1893/4 1. Bull. de la Soc. Ind de Mulhouse 1893 Aug./Septbr.

[2] Ber. d. d chem. Ges. 1882. 15. 2856.

haltbare Indigosalz T ersetzt. Dasselbe ist ein in Wasser unlösliches farbloses Pulver, welches vor dem Gebrauch durch Behandlung mit Bisulfit in die zum Drucken und Färben geeignete wasserlosliche Form gebracht werden muss.

Zu diesem Zwecke mischt man eine Lösung von $^1/_2$ kg Solvay-Soda in 4—5 kg heissem Wasser mit 20 kg Natriumbisulfitlösung[1] von 35 bis 38° Bé, rührt in die so präparirte Flüssigkeit 10 kg Indigosalz T ein und erwärmt rasch auf 40—50°. Nach einigen Minuten hat sich das Indigosalz mit dem Bisulfit verbunden und ist in Lösung gegangen Die in diesem Zustande trüb aussehende Flüssigkeit muss sogleich abgekühlt werden, entweder durch Einstellen des Lösegefässes in kaltes Wasser, wobei fleissig umzurühren ist, oder durch Vermischen mit Eis bezw. mit kaltem Wasser. In letzterem Falle wird eine mehr oder weniger verdünnte Lösung erhalten, im ersteren dagegen resultirt beim Erkalten eine gelblich gefärbte krystallinische Paste, die sich in kaltem oder lauwarmem Wasser in jedem Verhältniss löst. Da dieses Gerinnen von einer erheblichen Wärmeentwicklung begleitet ist, so empfiehlt es sich, bei der Verarbeitung von grösseren Quantitäten Indigosalz T die Paste aus dem Lösegefäss herauszunehmen und zur Abkühlung in einem flachen Gefässe in einem kühlen Raume aufzustellen.

Zum Lösen von Indigosalz T in Bisulfit sind ausser Blei- keine anderen Metall-Gefässe zu verwenden.

Erwärmt man concentrirte Lösungen über 50°, so werden sie durch Abscheidung von Indigosalz T milchig trübe; letzteres geht aber beim Abkühlen und Umrühren wieder in Lösung; verdünntere Lösungen dürfen desshalb nicht über 40° erwärmt werden und ausserdem muss etwas Natriumbisulfit zugesetzt werden, um das einmal abgeschiedene Indigosalz wieder in Lösung zu bringen.

Wie durch Erwärmen über obengenannte Temperaturen, so wird auch durch auftretende freie schweflige Säure das Indigosalz nach einiger Zeit aus seiner Lösung zum Theil wieder ausgeschieden; es ist daher nothwendig, dass die event. schon in dem zur Anwendung gelangten Bisulfit des Handels vorhandene überschüssige schweflige Säure durch Zusatz von Soda neutralisirt oder dass sie beim etwaigen Auftreten in bereits fertigen Indigosalzlösungen in derselben Weise neutralisirt wird. Die bei unvorsichtigem Sodazusatz entstehenden Niederschläge von Indigosalz können leicht durch erneuten Zusatz von Bisulfit in Lösung gebracht werden.

Die Indigosalzlösungen sind möglichst an einem dunkeln und nicht zu warmen Orte aufzubewahren.

Das Verfahren, auf der Faser Indigo zu erzeugen, ist ein ziemlich einfaches. Im Allgemeinen ist hiezu starkes Alkali nothwendig und verfährt man entweder in der Weise, dass man den Stoff mit Indigosalzlösung klotzt und mit Natronlauge bedruckt oder mit Indigosalz bedruckt und durch Natronlauge passirt.

[1] In den entsprechenden Vorschriften von Kalle & Co zum Lösen des Indigosalzes ist stets soviel Ueberschuss angegeben, dass das Indigosalz nicht ungelöst bleiben kann.

Bei der Combinirung mit Alizarinroth sind Schwierigkeiten entstanden; die nachherige Passage durch 21grädige Lauge ist etwas unbequem und für feinere Stoffe nicht sehr zuträglich. Man kann jedoch, wie später zu ersehen, in vielen Fällen die starke Lauge durch schwächere ersetzen. Im letztern Fall ist darauf zu achten, dass der Stoff nur ganz kurz in der Lauge bleibt, weil sonst der gebildete Indigo zum Theil wieder aus der Faser verschwindet.

Ulrich[1] hat die Anwendung von Alizarinroth (Turkischroth) seiner Zeit beschrieben; er verfuhr zur Herstellung des bekannten Blaurothartikels in der Weise, dass er den mit Thonerdebisulfit und Indigosalz beklotzten Stoff trocknete, mit Lauge bedruckte und dann das Roth durch Färben und darauffolgendes Dämpfen entwickelte oder dass er den mit Turkischroth gefärbten Stoff mit Indigosalz klotzte, mit Lauge bedruckte und dann nach kurzem Dämpfen durch Säure passirte.

Die Anwendung von Dampfalizarinroth neben Indigosalz gelang auf diese Weise zu schwer und konnte daher keine weitere Verbreitung finden. Auch das wenig lichtechte β-Naphtylaminazonaphtolroth neben Indigoblau, wie es von Ulrich in Lehne 1894/95 beschrieben ist, hatte keinen grosseren Erfolg.

Druck mit Indigosalz.

Das nach oben beschriebener Art präparirte Indigosalz T wird in die Verdickung T eingerührt und die Druckfarbe durch ein feines Sieb passirt.

Verdickung T.

15 kg Weizenstärke und
16 l Traganthschleim à 62 g werden mit
60 l Wasser verkocht und kalt gerührt.

Beim Drucken soll die Waare die Mansarde gut getrocknet verlassen, worauf sie die Passage durch Natronlauge erhält und gut gewaschen wird.

Für starke Waare empfiehlt sich die Verwendung einer 50—100° heissen Natronlauge von 12—16° Bé, für leichtere Gewebe dagegen und je nach Art der mit aufgedruckten Farbstoffe kalte Natronlauge von 8° Bé unter Zusatz von 100 g Kochsalz im Liter. Die bezüglich Farbtiefe und Reinheit besten Töne erhält man endlich durch Entwicklung in kalter Natronlauge von 22° Bé, doch wird hiebei die Faser merklich mercerisirt.

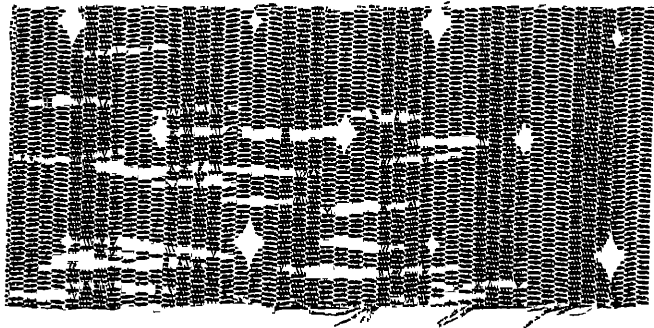
Man kann auch umgekehrt den mit Indigosalzlösung geklotzten Stoff mit einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen Verdickungsmittel und Natronlauge von 40° Bé bedrucken und hierauf waschen; schliesslich erhält die Waare 5 Minuten lang ein schwaches Säurebad (2 l Salzsäure 19° Bé in 600 l Wasser) kalt, worauf wieder gut gewaschen und getrocknet wird.

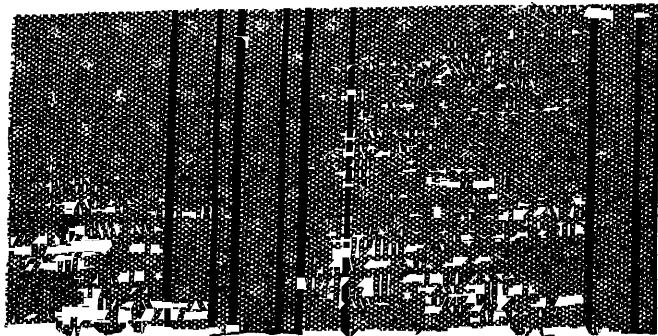
[1] Lehne's Färberzeitung, Jahrgang V, pag. 1, Mittheilungen des techn. Gewerbe-Museum in Wien.

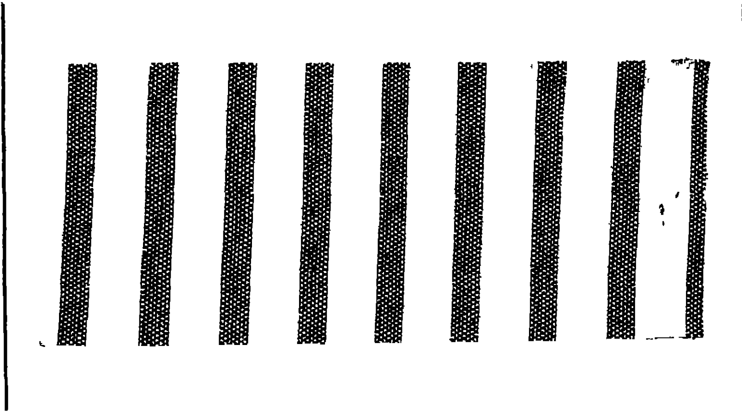
Besonders gut eignet sich das Indigosalz zur sehr einfachen Fabrikation des bekannten Hemdenartikels mit Solidblau; die wichtigsten Combinationen waren in diesem prachtvoll ausgeführten Elsässer Hemden-Genre Schwarz-Blau und Cachou-Blau; letztere Combination ist wenig mehr beliebt, dagegen ist auch heute, und zwar nicht nur im Hemdenartikel, die Combination Schwarz-Blau eine ausserordentlich stark verbreitete und es kann der Artikel mittelst des Indigosalzes T in bequemer Weise tel-quel heute hergestellt werden.

Die von Grandmougin in der Lehne'schen Färberzeitung 1893/94 pag. 302 gemachte Bemerkung, dass das Indigosalz von Kalle & Co unbestreitbar ein grosses Interesse besitze, für die Färberei zwar zu theuer sei, aber im Cattundruck grosse Verbreitung im Hemdenartikel finden werde, um mit Vortheil die alten Indigoweisspräparate zu ersetzen, hat sich in vollem Masse erfüllt.

Wie vorzüglich sich das Indigosalz für den Druck eignet, sehen wir aus den nachfolgenden Mustern:







Seit der Publikation des Vorstehenden haben sich Kalle & Co ein bequemeres Verfahren der Erzeugung von Indigblau auf der Faser durch das Patent 108722 Kl. 8 von 11. November 1898 schützen lassen; dasselbe lautet wie folgt: Bisher[1] wurde mit Indigosalz präparirtes Gewebe nachträglich mit Natronlauge behandelt. Nach dem neuen Verfahren wird Indigo auf der Faser in der Weise entwickelt, dass man das Indigosalz in eine geeignete Verdickung einrührt, hierauf unter Rühren allmählig eventuell unter Kühlung einen Ueberschuss von Natronlauge zusetzt und mit der so erhaltenen Druckfarbe das Gewebe bedruckt, trocknet, einige Zeit dämpft und wäscht. Für dunkle Töne wird z. B. in 2,5 kg Britishgum-Verdickung zunächst eine Lösung von 0,7 kg Indigosalz in 1,3 l Wasser und danach unter Kühlung 5,5 kg Natronlauge von 45° Bé eingetragen. Man druckt, trocknet, dämpft bei moglichstem Luftabschluss etwa 15 Minuten, wäscht, säuert und wäscht wiederum. Setzt man der Druckfarbe vor der Verwendung noch 0,1 kg Traubenzucker zu, so kann kürzere Zeit gedämpft werden. Das neue Verfahren hat vor der bisherigen Arbeitsweise den Vorzug, dass das Indigosalz bei besserer Ausnutzung sehr klare und gleichmässige Färbungen gibt und sich im Druck mit andern Dampffarben gut combinirn lass t.

Zu diesem Patent nahm die Firma am 11. November 1898 das Zusatzpatent No. 109800 Kl. 8 vom 2. Mai 1899 ab, welches folgendermassen lautet:[2] Bei dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren erhält man bessere Resultate, schärferen, reineren und bedeutend tieferen Druck, wenn man beim Dämpfen dafür sorgt, dass die bedruckten Gewebe nicht feucht werden. Dies erreicht man z. B. mit einem Dämpfapparat, dessen Inneres durch einen Doppelmantel oder durch ein Röhrensystem auf 100° geheizt werden kann. Ist aus dem Apparat alle Luft durch Dampf verdrängt, so wird das bedruckte Gewebe durch ein Walzensystem eingezogen. Das Gewebe ist unmittelbar vor seinem Eintritt durch Ueberleiten über eine oder zwei geheizte Walzen vorgewärmt worden. In einem solchen Dämpfapparat kann das Gewebe beliebig lange verweilen,

[1] Lehne, 1900, S. 179.
[2] Lehne, 1900, S. 291.

ohne feucht zu werden. Das Dämpfen dauert je nach dem Gehalt der Druckfarbe an Indigosalz und der Menge des Dampfes 5 Minuten bis $^1/_2$ Stunde.

In Lehne's Färberzeitung 1901, S. 374 und ff. bringt Edwin C. Kayser eine sehr interessante Anwendung des Indigosalzes zu mehrfarbigen Mustern und obwohl ich die Sache vorerst nicht für reif im Grossbetriebe halte, will ich des grossen theoretischen Interesses wegen diese doch eingehender hier besprechen, wenn auch der oben erwähnte directe Druck von Indigo rein dem Coloristen eine grosse Perspective eröffnet, um so mehr, als eine Präparation des Gewebes bei diesem Verfahren nicht mehr nöthig ist. Wenn sich der von der B.A.S.F. vorgeschlagene directe Druck bewähren wird und das wird über kurz oder lang doch geschehen, so wird dem Indigosalz T doch der ihm bisher gewährte Vortheil genommen werden, „eine sonst nicht erreichte Vollkommenheit in der Ausführung besonders feiner Muster zu ermöglichen“, wie Kayser schreibt.

Die Effecte, welche letzterer hervorbringt, beruhen auf der Combinations-Fähigkeit des Indigosalzes mit Tannin und hat ihm bei der Ausarbeitung des Verfahrens das schöne von Pluzanski in den Anilinschwarzdruck eingeführte vor Augen geschwebt. Kayser schreibt darüber weiter: „Dieser Erfinder setzt bekanntlich dem Prudhomme'schen Druckschwarz basische Farbstoffe zu und überdruckt dann mit einer Reserve; es wird so local die Schwarzentwicklung gehemmt und der bis dahin verborgen gebliebene Farbstoff tritt an's Licht. Man kann aber auch, statt basischer Farbstoffe, Tannin zu dem Schwarz setzen und demnach ausfärben. Gerade so lässt sich nun der gewöhnlichen Indigosalzdruckpaste Tannin einverleiben und, wie der alkalische Ueberdruck bei Pluzanski die Bildung der Grundfarbe aufhebt, so wird hier durch die kaustische Soda topisch die Beize zerstört und das Blau entwickelt. Färbt man nun aus, so erhält man ein aus Blau und basischem Farbstoff zusammengesetztes Muster auf weissem Grunde.

Das Verfahren besteht also darin, dass man mit einer tanninhaltigen Indigosalzpaste vordruckt, trocknet, mit kaustischer Soda überdruckt, im Mather-Platt dämpft, spült, mit Brechweinstein behandelt, mit geeigneten basischen Farbstoffen ausfärbt und durch Spülen, Kochen, Seifen und Chloren den Grund von Spuren anhaftenden Farbstoffes befreit.

Natürlich gibt die Gravirung der Walze, mit der man das Gemisch von Indigosalz und Tannin aufträgt, die Aussenlinien für das entsprechende Muster; die für den kaustischen Ueberdruck dienende Walze bestimmt dagegen die Vertheilung der Farben — z. B. Blau und Roth. Da die beiden Gravirungen sich nun in ganz ungeregelter und zufälliger Weise schneiden, so ergibt sich auch fortlaufend eine ganz unregelmässige Farbencomposition im Muster und eine Repetition kommt auf beliebiger Stofflänge nicht vor. Es ist demnach ganz unmöglich, diesen kunstreichen bizarren Effect durch gewöhnlichen Zweifarbendruck nachzumachen, wie man auch von der Geschicklichkeit des Graveurs und des Druckers ganz unabhängig ist. Ausserdem kann man diese zweifarbigen Effecte in grosster Auswahl durch zweckmässige Combination schon vorhandener Walzen darstellen, selbst wenn man nur eine Walze wechselt, einerlei welche, so erzielt man schon ein frisches Muster.

Dabei wird nun wohl Mancher einen fundamentalen Fehler in der Verschwendung von Indigosalz finden wollen, denn soweit dies nicht von der kaustischen Soda getroffen und entwickelt wird, geht es ungenutzt in's Waschwasser. Das beste Gegenmittel liegt eben in der Wahl von Ueberdruckmustern, die das Blau nach Kräften ausnutzen, und es dürfte immer Meinungssache bleiben, wieviel man der Erzielung frappanter Effecte opfern darf. Solange derartige Resultate auf anderem Wege nicht ebenso gut und echt erzielt werden können, hat man jedenfalls etwas Spielraum.

Um nun auf die technischen Einzelheiten näher einzugehen, so bereitet man die Vordruckfarbe etwa in folgender Weise:

Es werden 30 g „Indigosalz T" unter bekannten Vorsichtsmassregeln in 60 ccm flüssigem Natriumbisulfit von 58° Tw. (spec Gew. 1,29) warm gelöst und in 450 ccm Gummi arabicum eingerührt, worauf man 45 g Tannin, in etwa 50 ccm Wasser gelöst, zusetzt. Man kann natürlich auch andere Verdickungsmittel, wie Britishgum, benutzen; Glycerinzusatz ist zu empfehlen. Man trocknet vorsichtig, schützt die Waare gegen Licht und verarbeitet bald weiter, da sonst die Farbkraft des Indigosalzes leidet. Zum Ueberdruck bedient man sich einer Mischung gleicher Theile von kaustischer Soda 76° Tw. (spec. Gew 1,38) und Gummi arabicum. Man trocknet abermals vorsichtig und geht dann durch einen kleinen Mather-Platt. Die Zeit des Dämpfens soll, in Hinsicht auf das Indigosalz, 45 Secunden keinesfalls überschreiten; besser beschränkt man sie auf 30 Secunden oder noch weniger, soweit die Aetzung des Tannins dies überhaupt zulässt. Man geht nun zum Fixiren über und zwar verfahre ich, da ein vorläufiges Spülen Tanninverluste oder Auslaufen bedeuten dürfte, so, dass ich direct durch warmes Brechweinsteinbad ziehe und das Bad durch gelegentlichen Zusatz von Essigsäure stets sauer halte. Man spült dann gut. Man könnte auch, um dieser Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen, die Waare von Anfang an mit Antimon präpariren und hätte dann nur zu spülen. Die gut ausgewaschene und leicht gesäuerte Waare ist nun zum Färben fertig, und man verfährt dabei mit um so grösserer Vorsicht, als man in der Regel (z. B. wenn man Blumenmuster mit geometrischen Figuren überdruckt) grössere weisse Flächen haben wird und eine noch so geringe Beschmutzung derselben die Waare unansehnlich macht. Man wählt daher von basischen Farbstoffen solche, die am wenigsten zu befürchten sind, setzt auch den Farbstoff nur allmählich zu und vermeidet jeden Ueberschuss. Nach dem Färben spült man gut und reinigt dann durch anhaltendes Kochen in mehrmals zu erneuerndem Wasser, dem man etwas Brechweinstein zusetzt. Man seift nun kräftig, spült und trocknet, gibt ein schwaches Dampfchloren und appretirt. Die verschiedenen rothen und rosa Farbstoffe, wie Safranin, Rhodulin-Roth und Rhodamin 6G, auch Auramin, geben die besten Contraste.

Das Verfahren liesse sich wohl noch so verkürzen, dass man die beiden Farben gleichzeitig druckt, und zwar das Indigosalzgemisch mit der ersten Walze, und es ist ganz gut möglich, dass man dann den Gang durch den Mather-Platt, der das Blau immerhin schwächt, vermeiden könnte, obschon dagegen ein gewisser Farbenverlust, in Folge oberflächlicher Fixirung zu erwarten ist.

Die grosste technische Schwierigkeit bleibt die Erhaltung eines guten Weiss, die, wie schon oben gesagt, ganz wesentlich ist; ich will nun zu einer Modification des Verfahrens übergehen, bei der dieses Hinderniss umgangen wird.

Diese Modification besteht darin, dass man die Waare wie üblich mit Antimon-Tannat präparirt, mit gewöhnlicher Indigosalzpaste vordruckt, dann mit kaustischer Soda uberdruckt, dämpft, spült und färbt. Man erhält so auf farbigem Grund, z. B. auf Roth, Figuren, die aus Weiss und Blau zusammengesetzt sind. Natürlich gibt hier die fur die kaustische Soda dienende Walze das Muster, die Vertheilung von Blau und Weiss hängt von dem Vordruck ab. Ganz wie bei der zuerst beschriebenen Methode, ist diese Farbvertheilung eine rein zufällige und unregelmässige, wie sie durch zweifarbigen Aetzdruck unmöglich erzielt werden könnte. Es dürfte wohl sein, dass diese Form des Verfahrens, wo schon ganz mässige Indigosalzmengen schon hervortreten, in der Praxis bevorzugt werden würde; besonders mercerisirte Waare lässt sich so sehr schon ausrichten.

Dass man durchweg das Tannin durch Thonerde ersetzen kann, die durch Ueberdruck mit kaustischer Soda lösbar wird, und dass dann durch Ausfärben mit Alizarin Effecte entstehen, die den beschriebenen sehr ähnlich sind, wie auch, dass das beschriebene Verfahren zum Patent angemeldet ist, will ich hier nur beiläufig erwähnen.

Im Uebrigen lassen sich neue Combinationen auch noch so erzielen, dass man der zur Blauentwicklung dienenden kaustischen Druckfarbe geeignete Zusätze, wie Metalloxyde, gibt. So erhält man durch Kreuzung von gewöhnlichem Indigosalzdruck mit kaustischem Blei und schliesslichem Chromiren auf weissem Grund unregelmässig aus Grun und Gelb zusammengestellte Figuren. Man kann die Sache noch weiter compliciren, indem man gleichzeitig dem Indigosalz Tannin einverleibt oder auf Tanningrund arbeitet; derartige Ausschweifungen haben aber keinen Werth."

Wie Kalle & Co in ihrem D. R. P. 123607 Kl. 8k vom 2. Mai 1899 ab (Zusatz zum D. R. P. 108722 vom 11. November 1898) zeigen, kann man an Stelle des o-Nitrophenylmilchsäureketons fein vertheilten Indigo verwenden. Das Patent lautet folgendermassen: Fein vertheilter Indigo wird mit Natronlauge und einem der üblichen Verdickungsmittel, z B. Britishgum zu einer Druckfarbe vereinigt und nach deren Aufdrucken und Trocknen unter Ausschluss der Luft bei Vermeidung des Feuchtwerdens gedämpft, gesäuert und wieder gewaschen. Es werden z. B. 30 kg Indigo gemahlen, mit 50 l Wasser angeschlemmt und in der Schlemmmühle etwa 2 Tage lang zerrieben. Man bringt mit Wasser auf 100 kg, fugt 50 kg Natronlauge 40° Bé zu und verruhrt gut. 500 g der Paste werden langsam in 2500 g Britishgumverdickung 1 1 eingerührt, mit 1600 g Wasser und unter Kühlung mit 5400 g Natronlauge 45° Bé versetzt. Man bedruckt, dämpft unter Ausschluss der Luft bei Vermeidung jedes Feuchtwerdens des Gewebes, wäscht, säuert und wäscht wieder.

Das in den vorliegenden Patenten niedergelegte Verfahren hat bereits in verschiedenen Fabriken Platz gegriffen und derart befriedigende Resultate ergeben, dass die Aufnahme des Verfahrens zweifellos erscheint. Hauptsache ist dabei eine besondere Aufmerksamkeit beim Dämpfen,

denn betriebssichere Resultate sind nur dann zu erwarten, wenn das Dämpfen möglichst luftfrei und bei ziemlich hoher Temperatur gedämpft Diese soll ca. 110—115° betragen und eignet sich dazu jeder Mather-Platt, welcher mittelst Heizplatten oder Schlangen die nothigen Temperaturen hervorzubringen gestattet. Durch diese Massregeln ist man im Stande, den sonst so dampfempfindlichen Indigo nicht nur Minuten, sondern Stunden lang zu dämpfen. Selbstverstandlich brauchen dunklere Nüancen eine längere Dämpfdauer, als helle; letztere brauchen ca. 10, ganz dunkle bis 60 Minuten und ergeben, wie schon oben bemerkt, die Möglichkeit, Indigo mit den meisten Dampffarben zu combiniren. Es zeigt dies auch das neueste Patent von Kalle uber ein Verfahren zur Verwendung des Indigosalzes, bezw. des Indigos im Zeugdruck neben Alizarinfarbstoffen (D R. P. 123608 Kl. 8k vom 3. December 1899 ab, Zusatz zum D. R P. 108722)[1]: Es wurde gefunden, dass es möglich ist, Indigodrucke auf mit Türkischrothol präparirten Stoff zu erzeugen. Um ein rothblaues Muster auf weissem Grunde herzustellen, druckt man folgendes

Alizarinroth.

680 g Verdickung M (Bd. I, S. 76)
75 g Alizarin SX (B. A. & S. F)
100 g Rhodanaluminium 12° Bé
35 g essigsaurer Kalk 13° Bé
25 g Olivenöl
20 g oxalsaures Zinn (Bd. II, S 88)
65 ccm Wasser; für

Hellblau

400 g Britishgum-Verdickung
20 g Indigosalz T
30 g Bisulfit 38° Bé
550 g Natronlauge 40° Bé.

Man druckt auf geolten Stoff, trocknet, dämpft eine Stunde, kreidet, wäscht, säuert, wäscht, seift und wäscht. Für Blau auf Roth (Schlieper-Baum'scher Artikel) micht man

250 g Britishgum-Verdickung
40 g Indigosalz T
60 g Bisulfit 38° Bé
550 g Natronlauge 45° Bé
100 g Wasser,

druckt auf türkischroth gefärbten Stoff und verfährt wie oben.

Der Arbeit über Indigo, mit welcher ich eigentlich Band II zu schliessen gedachte, will ich noch einen Artikel zufügen, der eigentlich nicht in den Rahmen dieses Bandes gehört; es ist das

[1] Lehne's Färberzeitung, 1901, 338.

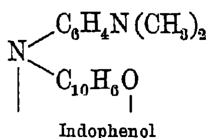
Nitrosoblau der Farbwerke Höchst a. M.,

welches dem Indigoartikel in den Fabriken Concurrenz zu machen bestimmt erscheint, in welchen die zu letzterem nothwendigen Einrichtungen nicht vorhanden sind.

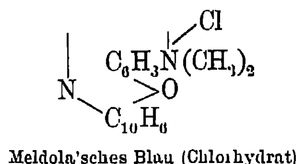
Das Nitrosoblau gehört in die Klasse der Oxazine.

Im Jahre 1879 erhielt Meldola[1] durch Erhitzen von 1 Mol. β-Naphtol mit 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in Eisessiglösung einen blauen Farbstoff. Dieser, so wie alle auf analoge Weise entstehenden Farbstoffe wurden nach dem Entdecker „Meldola'sche Farbstoffe" benannt.

Zu dieser Klasse gehören eine Reihe von meist blauen bis violetten Farbstoffen, die früher sehr viel, jetzt aber nicht mehr so häufig zum Färben und Bedrucken von Baumwolle dienen und viel echter, insbesondere säureechter als die Indophenole sind. In ihrer Constitution unterscheiden sie sich von diesen Farbstoffen nur durch die verschiedene Art der Bindung des Sauerstoffes und der Stickstoffatome, wie ein Vergleich der nebeneinander gestellten Formeln des Indophenols und des Meldola'schen Blau's zeigt:



Indophenol



Meldola'sches Blau (Chlorhydrat)

Aus dieser letzten Formel ist aber auch ersichtlich, dass die Oxazine zum Unterschied von den chemisch ziemlich indifferenten Indophenolen, ausgesprochen basischen Charakter besitzen.

Das Meldola'sche Blau kommt als Chlorhydrat oder Chlorzinkdoppelsalz unter verschiedenen Bezeichnungen (Neublau) in den Handel. Alle haben den Nachtheil, gegen Alkalien empfindlich zu sein.

Nach dem den Farbwerken Hochst patentirten Verfahren können die Oxazine auch auf der Baumwollfaser erzeugt werden. Man verfährt so, dass man eine Lösung der Componenten unter Zusatz von Oxalsäure und Tannin auf den Stoff druckt und durch Dämpfen die Farbstoffbildung bewirkt. Am besten soll, wie V. Fussganger gefunden hat, die Combination aus Nitrosodimethylanilin und Resorcin sein. Das auf diese Weise erzeugte „Nitrosoblau" ist in Folge seiner schönen indigoähnlichen Nüance und grossen Echtheit eine technisch sehr wichtige Farbe.

Das Nitrosoblau hat manche Gegner gefunden, von dem einen Consumenten wird es angewendet und gelobt, von dem andern wieder verworfen. Das Product hat eben verschiedene Aufnahme gefunden, wird aber von verschiedenen Firmen erster Grösse verwendet. Die Farbwerke Höchst geben uber die Fabrikation folgendes an:

Resorcinblau MR.

Zur Herstellung des Resorcinblau-Klotzartikels wird die Waare geklotzt, auf der Hotflue getrocknet und eventl. mit den

[1] Georgiewics, Lehrbuch der Farbenchemie S. 240

Reserven (s. u.) bedruckt, hierauf ca 2—3 Minuten im Mather-Platt bei 99—100° mit kräftigem Dampf gedämpft, dann durch Brechweinstein passirt, gewaschen und dann kurz geseift. Das Fertigmachen der gedämpften Stücke geschieht am vortheilhaftesten auf der Breitpassir-, Wasch- und Trockenmaschine. In Ermanglung einer Hotflue konnen die mit Nitrosoklotzbad imprägnirten Stoffe auch auf dem Trockencylinder unter Vermeidung zu scharfen und ungleichmässigen Trocknens getrocknet werden, in welchem Falle auch ein geeignetes Vordruckreserveweis auf der weissen Waare vorgedruckt werden kann.

Die zur Herstellung des Resorcinblau dienenden Materialien sind Nitrosobase M Teig und Resorcin bezw Tannoxyphenol R pat.

Klotzbäder.

a) mit Resorcin.

Nicht nuancirt.

24 g Nitrosobase M Teig 50 %
50 ccm lauwarmes Wasser,
8 ccm Salzsäure 22° Bé gut verruhren und zugeben die Losung von
{ 16 g Resorcin
{ 16 ccm Wasser, hierauf
60 g wässrige Tanninlosung 1 : 1
66 ccm Oxalsäure 1 : 10, die erhaltene Losung einruhren in
100 ccm Traganth (60 : 1000), mit Wasser einstellen auf
800 ccm und vor Gebrauch langsam einruhren:
8 g phosphorsaures Natron, gelost in
200 ccm Wasser
1 l.

Nüancirt.

I.
20 g Nitrosobase M Teig 50 %
50 ccm lauwarmes Wasser
7 ccm Salzsäure 22° Bé, gut verrühren und zugeben die kalte Lösung von
{ 10 g Resorcin in
{ 10 ccm Wasser, hierauf:
60 g essigsaure Tanninlösung 1 : 1
60 ccm Oxalsäure 1 : 10

II.
{ 60—100 g Traganth (60 : 1000)
{ 20 g Glycerin
{ 10 g Nüancirblau
{ 200 ccm heisses Wasser.

Lösung I in die kalte Lösung II auf einmal unter Ruhren eingiessen, das Ganze mit auf 800 ccm einstellen und vor dem Gebrauch langsam einrühren:

6 g phosphorsaures Natron gelost in
200 ccm Wasser
1 l

b) Mit Tannoxyphenol.

Klotzbad für Nitrosoblau weiss und bunt geätzt.

240 g Nitrosobase M Teig 50%
5 l Wasser
80 ccm Salzsäure 22° Bé gut verrühren und zusetzen die heisse Lösung von:
300 g Tannoxyphenol R pat. in
1 l kochendem Wasser, dann zusetzen:
600 ccm Oxalsäure 1 : 10 auf
9 l einstellen und vor Gebrauch langsam einrühren
80 g phosphorsaures Natron gelost in
1000 g Wasser
10 l.

Die für den Nitrosoblau-Reserve-Artikel nothwendigen Reserven sind entweder Sulfit- oder Zinnsalzreserven und die angewendeten Farbstoffe sind basische.

Weiss-Reserven.

Sulfitweissreserve.

270—300 g Britishgumpulver
600—700 g Kaliumsulfit 45° Bé werden am Wasserbade erwärmt und auf
1 kg gestellt.

Alkalische Sulfitweissreserve.

240 g Britishgumpulver
560 g Kaliumsulfit 45° Bé
120 g Natronlauge 45° Bé
80 ccm Wasser
1 kg.

Vordruckweiss.

220 g Britishgumpulver
400 ccm Wasser
60 g Natriumbrechweinstein
170 g Leimlösung 1 : 2
110 g Zinnsalzlösung Ia kryst., wenn erkaltet
40 g essigs. Natron kryst. zugefügt.
1 kg.

Diese Weissreserve wird auf weissen Stoff gedruckt und hält dieselbe die Passage durch das Klotzbad und nachfolgendes Trocknen auf der Cylindertrockenmaschine aus.

Bunt-Reserven.

Sulfitreserven.

Rhodamin 4 G pat. (Höchst)	—	—	32 g	—	—
Auramin O pat.	30 g	24 g	15 g	5,6 g	—
Malachytgrün kryst. extra	—	—	15 g	—	—
Safranin O	—	—	—	16 g	—
Acridinorange NO	—	6 g	—	—	—
Methylenblau DR	—	—	—	—	30 g
Wasser	320 ccm	320 ccm	320 ccm	297 ccm	320 ccm
Glycerin	30 g	30 g	30 g	30 g	30 g
Antimonverdickung I	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g
Kaliumsulfit 45° Bé	120 g	120 g	120 g	120 g	120 g
	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg

Nach diesen Vorschriften ist das nachstehende Muster auf Tann-oxyphenolpräparation hergestellt·



Nach dem Druck wird 2—3 Minuten im Mather-Platt bei 99—100° gedämpft, durch ein Antimonbad passirt, gewaschen und kurz geseift.

Zinnsalz-Reserven.

Auramin O pat.	20 g	—	—	—	—
Acridinorange NO	10 g	2 g	—	—	—
Safranin AN extra	—	8 g	18 g	—	—
Rhodamin 6 G	—	—	6 g	—	—
Thioflavin T	—	—	6 g	—	—
Malachytgrün kryst extra	--	—	10 g	—	—
Methylenblau DR	—	—	—	—	30 g
Wassser	220 ccm	240 ccm	220 ccm	220 ccm	220 ccm
Antimonverdickung II	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g
Aetzweiss-Stammfarbe Sn	250 g	250 g	250 g	250 g	250 g
	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg

Antimonverdickung I.

400 g Weizenstärke
2 kg Britishgum
3350 ccm Wasser
$2^1/_2$ kg Traganthwasser à 60 g
750 g Antimonin Boehringer (s S. 93).

Antimonverbindung II

8400 g saure Stärke
800 g Antimonin Boehringer
800 ccm Essigsäure 8° Bé.

Saure Stärke.

2400 g Weizenstärke
6600 ccm Wasser und
2 l Essigsäure 8° Bé werden 10 Minuten gekocht und kalt gerührt.

Aetzweiss-Stammfarbe Sn.

2500 g saure Stärke
5000 g Zinnsalz Ia kryst.
2000 g Rhodanammonium
500 ccm Essigsäure 8° Bé.

Am 11. December 1901 hat die Berliner Färberei und Druckerei Oberspree in Niederschönweide ein Verfahren zum gleichzeitigen Klotzen und Drucken von Gewebe zum Patent angemeldet und eignet sich dieselbe vorzüglich zur Herstellung des Nitrosoblauartikels, wovon ich mich in Niederschöneweide, wo die Maschine schon Monate lang in bester Weise functionirt, von der Richtigkeit der von der Fabrik aufgestellten Angaben überzeugt. Die Patentbeschreibung lautet im Auszug wie folgt:

Maschine zum Drucken und Färben von Gewebebahnen.

Beim Färben vorhergedruckter Gewebe wurde bisher so verfahren, dass das Gewebe, nachdem in der Druckmaschine das Muster aufgedruckt war, durch die Trockenmansarde hindurchgeführt und später auf dem Foulard gefärbt wurde, von wo es alsdann wiederum durch einen Trockenapparat hindurchgehen musste, bevor die Weiterbehandlung stattfinden konnte. Hiebei waren selbstverständlich zwei Trockenapparate nöthig.

Die vorliegende Erfindung vermeidet nun diesen Uebelstand, indem sie eine continuirliche und gleichzeitige Thätigkeit der Druckmaschine und des Foulard bei Anwendung nur eines einzigen Trockenapparates ermöglicht. Es ist dies dadurch erreicht, dass das Gewebe nach dem Aufdrucken des Musters nicht durch den Trockenapparat hindurch, sondern über demselben hinweggeführt wird, wobei die Trocknung durch die Abwärme des Trockenapparates stattfindet, durch welchen gleichzeitig das Gewebe in dem anderen Stadium, also nachdem es im Foulard

gefärbt ist, hindurchgeht. Es ist durch dieses Verfahren die Benutzung eines einzigen Trockenapparates gleichzeitig für beide Stadien des Verfahrens ermöglicht, ohne dass eine Collision in der Gewebeführung eintritt.

Es ist am zweckmässigsten, das vom Foulard kommende gedruckte und mit der Grundfarbe versehene Gewebe durch den Trockenapparat hindurchzuführen, und das aus der Druckmaschine kommende Gewebe vor seinem Eintritt in den Foulard uber den Trockenapparat hinwegzuleiten. Eine derartige Einrichtung ist zur Veranschaulichung der Erfindung auf der umstehenden Zeichnung schematisch dargestellt.

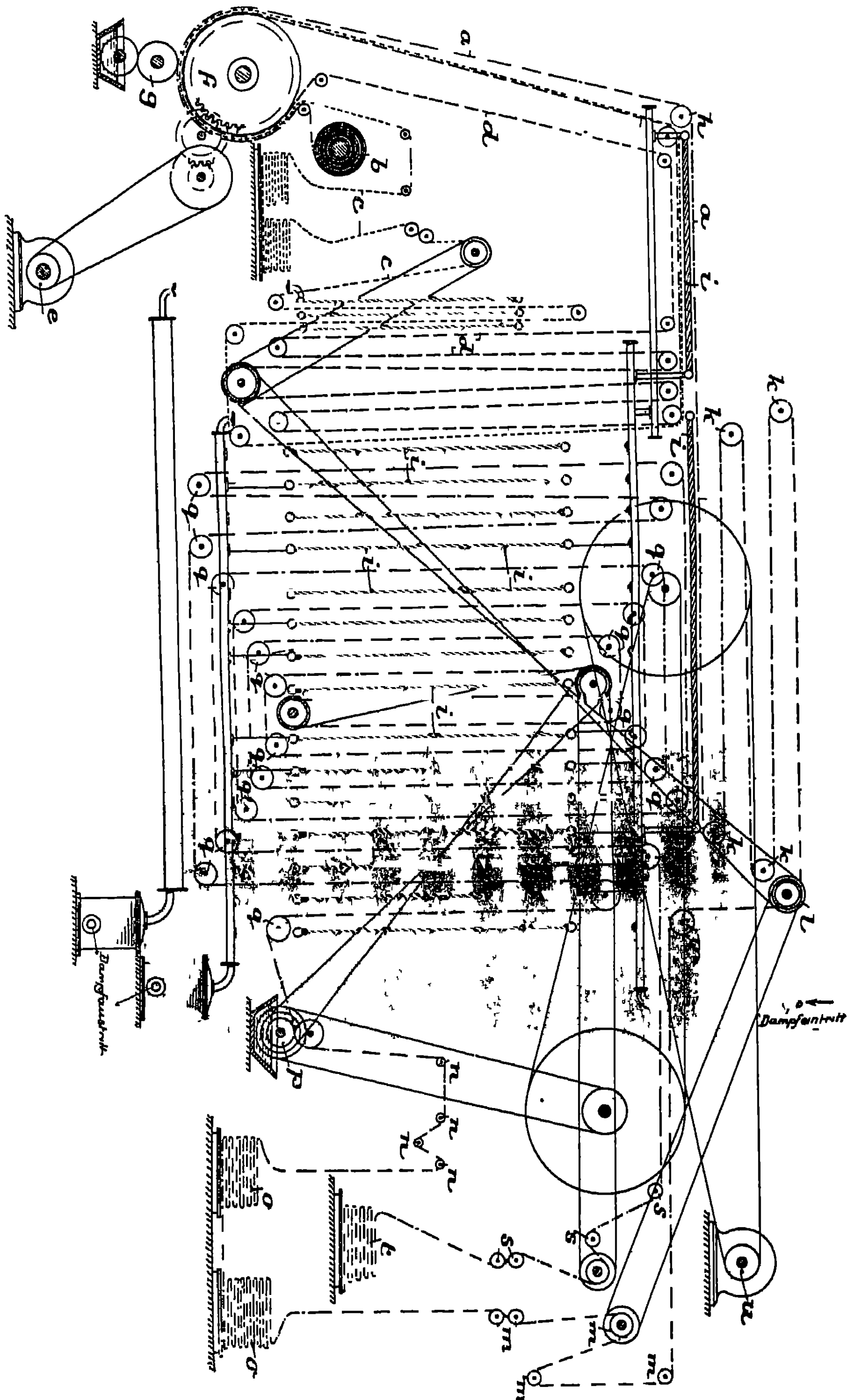
Das in der Zeichnung durch eine strichpunktirte Linie dargestellte zu druckende und färbende Gewebe a kommt von der Walze b und geht in bekannter Weise mit dem durch eine kurzgestrichelte Linie c dargestellten Mitläufer und dem durch eine langgestrichelte Linie dargestellten Drucktuch d durch die von einem Motor e mittelst eines Getriebes angetriebene Druckmaschine f, in welcher mittelst der Walze g in ebenfalls bekannter Weise ein Muster aufgedruckt wird. Mitläufer und Drucktuch nehmen hierbei den bekannten aus der Zeichnung ersichtlichen Weg.

Das bedruckte Gewebe a geht zunächst über die Führungswalze h und wird über der aus Dampfplatten i bestehenden Trockenmansarde über Rollen k mehrere Male hin- und hergeführt, wobei durch die aufwärtssteigende Abwärme der Trockenmansarde eine genügende Trocknung erzielt wird. Das Gewebe läuft alsdann über die Walze l und über die Führungswalzen m, um bei o zu einem Stapel abgelegt zu werden, von welchem es über die Führungsrollen n nach dem Foulard p gelangt, in welchem in bekannter Weise die Grundfarbe aufgetragen wird. Nunmehr tritt das Gewebe in die Trockenmansarde ein, in welcher es über die Rollen q zwischen den Dampfplatten i hindurch hin- und hergeführt wird. Das Gewebe verlässt die Mansarde über die Walze r und wird, nachdem es über eine Anzahl Führungsrollen s geleitet ist, bei t abgelegt.

Es ist ersichtlich, dass bei dem beschriebenen Verfahren ein continuirliches Arbeiten bei Anwendung nur einer Trockenmansarde ohne Collision in der Gewebeführung sowohl mit der Druckmaschine als auch mit dem Foulard möglich ist. Der Foulard erhält seinen Antrieb von einem Motor u aus. Die Riemenübertragung für die verschiedenen Bewegungen, insbesondere auch der Gewebewalzen sind in der Zeichnung durch ausgezogene Linien dargestellt und ohne Weiteres ersichtlich.

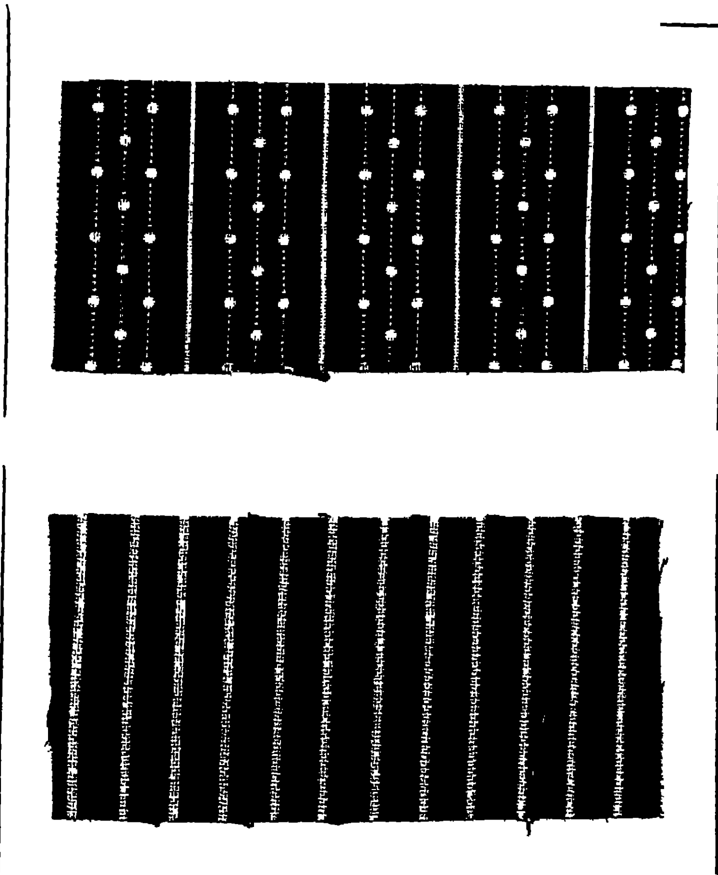
Der Patentanspruch lautet: Maschine zum Drucken und Färben von Gewebebahnen, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe in einem Zuge nach dem Bedrucken über die Trockenvorrichtung hinweggeleitet und durch die strahlende Wärme derselben getrocknet wird, nach dem Färben dagegen durch die Trockenvorrichtung hindurch geführt wird, zum Zwecke, unter Anwendung nur einer einzigen Trockenvorrichtung ohne Unterbrechung drucken und färben zu konnen.

Die Ursache, warum die Fabrik auf die Idee kam, die Maschine zu construiren, war der, den Küpenartikel zu imitiren; allein es waren im Anfang der Fabrikation viele Schwierigkeiten zu überwinden, besonders aber die, dass die Kaliumsulfitreserve in zu kurzer Zeit nach dem Bedrucken nicht mehr reservirend wirkte, es hatte sich jedenfalls zersetzt und bedruckte Stücke mussten wieder ausgewaschen werden, ein grosser Uebelstand, dem durch die Neueinrichtung abgeholfen wurde.


Dampfaustritt
Dampfeintritt

Einen besonderen Vortheil aber dürfte das Verfahren für den Prud'homme'schen Anilinschwarzartikel und für die auf der Faser direct zu entwickelnden Naphtolfarben haben, worauf ich bei den betreffenden Artikeln zurückkommen werde.

Die nachfolgenden beiden Muster sind nach dem Resorcinverfahren auf der Maschine hergestellt und zwar das erste nur durch dicke Aetzfarbe einseitig, das zweite durch dünnere Farbe und tiefere Gravure durch und durch geätzt



Geätzt sind die Muster mit folgendem

Aetzweiss

48 kg gebrannte Stärke
12400 g festes Aetznatron, welche in
4 l Wasser und
86,8 kg Kaliumsulfit 45° Bé aufgelost sind, werden auf
150 kg gestellt; man gibt $^1/_2$ l Terpentin zu, die Farbe wird mit Britishgum 5 : 2 coupirt.

Geklotzt wurde mit folgender

Resorcin-Klotzbrühe:

9 kg Nitrosobase M 50 %
3285 ccm Salzsäure von 22° Bé, dann zugesetzt
3600 g Resorcin in
18 l Wasser, ferner zugegeben
18 kg Traganthschleim à 65 g und
18 l Wasser, weiter
1800 g Oxalsäure gelost in
18 l Wasser. Ferner
10 kg Tannin 1 : 1 in Wasser. Schliesslich
3060 g phosphorsaures Natron gelost in
30 l Wasser. Man stellt das Ganze auf
160 l und coupirt 5 : 4 mit Traganthwasser à 65 g p. l.

Selbstverständlich kann die Maschine auch leicht zu einer Heissluftmaschine umgeändert werden.

Auf den direkten Druck mit Nitrosoblau und Nitrosogrün werde ich in Band III zurückkommen, ebenso wie auch auf das Immedialblau von Cassella, welches in manchen Fällen, besonders aber bei einfarbigem Aetzdruck berufen erscheint, den Indigo zu ersetzen.

Schluss des zweiten Bandes.

Register.

Abbildungen des II. Bandes.

Inhalt des II. Bandes.

DRUCK: ROBERT NOSKE, BORNA-LEIPZIG